

THÈSE

présentée

à la **Faculté des Sciences de Nancy**

pour obtenir

le grade de Docteur en Chimie Physique
(3^e Cycle)

par

Marceau FELDEN

**Contribution à l'étude de l'adsorption par le gel de silice au
moyen de la variation de permittivité en hyperfréquence
10.000 Mcs**

Soutenue le 4 Juillet 1958 devant la Commission d'Examen

Jury	{	MM. J. BARRIOL, <i>Président.</i>	}	<i>Examineurs</i>
		M. NICLAUSE,		
		J. REGNIER,		

Pierre OUDART

Relieur

11, Rue Sainte-Anne

NANCY

THÈSE

présentée

à la **Faculté des Sciences de Nancy**

pour obtenir

le grade de Docteur en Chimie Physique
(3^e Cycle)

par

Marceau FELDEN

**Contribution à l'étude de l'adsorption par le gel de silice au
moyen de la variation de permittivité en hyperfréquence
10.000 Mcs**



Soutenue le 4 Juillet 1958 devant la Commission d'Examen

Jury	{	MM. J. BARRIOL, <i>Président.</i>	}	<i>Examineurs</i>
		M. NICLAUSE,		
		J. REGNIER,		

THÈSE
présentée
à la Faculté des Sciences de Nancy
pour obtenir
le grade de Docteur en Chimie Physique
(3^e Cycle)
Manfred FLEDER
Contribution à l'étude de l'adsorption par le gel de silice au
moyen de la variation de perméabilité en hypertension
10.000 Mpa
Soutenu le 4 juillet 1958 devant la Commission d'Examen

Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITE de N A N C Y - FACULTE DES SCIENCES

Doyen : E. URION

Assesseur : M. ECHEVIN

Doyens honoraires : MM. HUSSON, CORNUBERT, DELSARTE.

Professeurs Honoraires: MM. DARMOIS E, GUTTON, CROZE, DARMOIS G, RAYBAUD, FALLOT, LAFFITE, LERAY, HUSSON, DONZELOT, JOLY, LAPORTE, EICHHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL, SCHWARTZ, DIEUDONNE, DEMALLEMANN, LONGCHAMBON.

Maîtres de Conférences honoraires: MM. RAUX, LIENHART.

- P R O F E S S E U R S -

MM. CORNUBERT	Chimie Organique	BARRIOL	Chimie théorique
CHEVALLIER	Physique	N....	Physique appliquée
URION	Chimie biol.	BIZETTE	Physique
DELSARTE	Analyse sup.	GUILLEN	Electronique
REMY	Zoologie	GIBERT	Génie chimique
ROUBAULT	Géologie	HERVE	Calcul diff. et intég.
N....	Chimie minér.	LEGRAS	Mécanique rationnelle
GUERIN	Chimie ind.	CHAPELLE	Physique
N....	Chimie phys. él.	DAVID	Chimie Biol.
VEILLET	Biologie anim.	BOLFA	Minéralogie
N....	Math. appliquées	NICLAUSE	Chimie
ECHEVIN	Botanique	FAIVRE	Phys. appliquée
WAHL	Chim. org. ind.		

M A I T R E S d e C O N F E R E N C E S

WERNER	Botanique	DUVAL	Chimie	KERN	minér.
AUBRY	Chimie	SADRAN	Géochimie	WEPPE	minér.appl.
FRUHLING	Radiotechnique	CHAPON	Chim.biol.	BERNARD	Géologie
GAYET	Physiologie	HADNI	Physique	LHERMUSIAUX	Phys.appl.
COMOLET	Mécan.phys.	ROIZEN	Physique	ARAGNOL	M.P.C.
MANGENOT	Phytopathologie	HILLY	Géol.de la Lorraine		
LIONS	M.M.P.	MALAPRADE	Chimie	<u>Secrétaire:</u>	
GARNIER	Agronomie	REGNIER	Chimie minér.		
BRUHAT	Maths.géné.	LE GOFF	Génie chim.	M. LAPOINTE.	
COPPENS	Radiogéologie				

=====

- AVANT - PROPOS -

=====

Nous sommes très heureux d'exprimer toute notre gratitude et nos profonds remerciements à Monsieur le Professeur BARRIOL, pour l'intérêt bienveillant qu'il nous a constamment manifesté et les conseils qu'il nous a prodigués tout au long de ce travail.

Nos remerciements vont également à Monsieur REGNIER, Maître de Conférences, qui nous a initié à la recherche et n'a pas manqué, par ses nombreuses suggestions, de faciliter notre tâche.

Que Messieurs J. BASTICK et G. KHODADADI reçoivent, eux aussi, l'expression de notre gratitude pour les nombreux conseils qu'ils nous ont donnés et l'intérêt qu'ils nous ont manifesté.

Enfin, nous remercions sincèrement Messieurs BRASSAC et LECLERC, Mécaniciens du Laboratoire qui, par leur aide constante, nous ont permis de réaliser notre travail, surtout pour la réalisation des nombreuses cellules que nous avons utilisées. Notre reconnaissance va également à notre secrétaire, Mademoiselle d'ARROUZAT qui, par sa diligence, a réussi en un temps record, à taper l'ensemble de ce texte.

- INTRODUCTION -
=====

L'étude de la "constante diélectrique", définie autrefois par Faraday, a pris une grande importance depuis le développement des théories modernes du solide et l'on a été amené à lui substituer une autre définition, plus conforme à la théorie du champ électromagnétique de Maxwell, qui a pour conséquence expérimentale:

$$\epsilon = n^2$$

Faraday avait introduit la "capacité" inductive spécifique comme étant le rapport de la capacitance d'un condensateur rempli de matière à la capacitance du même condensateur vide; or, dans des champs alternatifs, de fréquence variable, la capacité et la constante varient suivant la fréquence; c'est pourquoi on a introduit la permittivité liée à l'énergie emmagasinée dans le diélectrique par un premier terme ϵ' auquel on a adjoint un deuxième terme ϵ'' lié à la dissipation d'énergie pour un cycle de variation des champs électromagnétiques, d'où :

$$\epsilon = \epsilon' - \frac{1}{\lambda} \epsilon''$$

Les théories de Debye (I) sur les molécules polaires, les relations de Clausius Mossoti (II), Onsager (III), Frohlich (IV) et Bottcher (V) rendent accessibles expérimentalement, par l'intermédiaire de ϵ , des propriétés microscopiques de la matière que l'on ne saurait atteindre autrement; d'autre part, certains problèmes physico-chimiques, comme c'est le cas ici pour l'adsorption, sont repris d'une manière différente, ce qui permet de vérifier et de préciser les hypothèses de structure formulées à cet effet.

Chapitre I

PROPAGATION DES ONDES ELECTROMAGNETIQUES

I - Cas d'un diélectrique indéfini.

C'est Maxwell qui, le premier, a envisagé la propagation d'ondes électromagnétiques dans un milieu diélectrique, et qui a donné les équations qui régissent ces champs.

Nous écrirons ces équations dans le cas de diélectriques non conducteurs et non ferromagnétiques sous la forme classique:

$$\overrightarrow{\text{rot E}} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \overrightarrow{H}}{\partial t} \quad (1)$$

$$\overrightarrow{\text{rot H}} = \frac{\epsilon}{c} \frac{\partial \overrightarrow{E}}{\partial t} \quad (2)$$

E : champ électrique en unités u.e.s.

H : champ magnétique en unités u.e.m.

μ : perméabilité magnétique

ϵ : permittivité ou constante diélectrique complexe (cette dernière notion s'introduisant dans le cas d'ondes monochromatiques pour tenir compte des pertes).

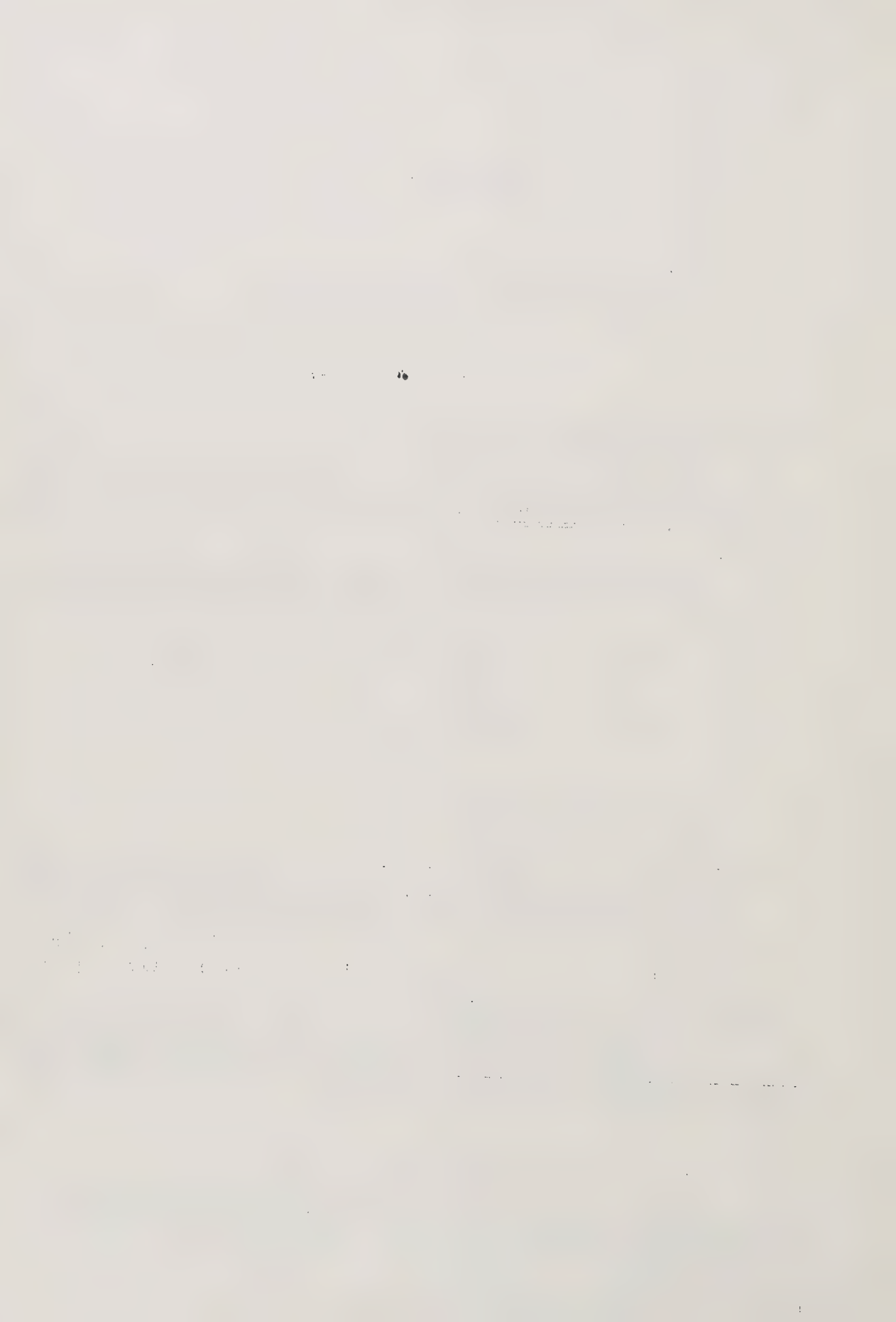
Equation de propagation des ondes.

L'état électromagnétique en un point de l'espace est défini par les six composants: $E_x, E_y, E_z, H_x, H_y, H_z$ qui vérifient la même équation de propagation que l'on déduit aisément du système (1),(2), en utilisant l'identité classique:

$$\overrightarrow{\text{rot . rot E}} = \overrightarrow{\text{grad . div . E}} - \Delta \overrightarrow{E}$$

Appliqué à (1) et compte tenu de l'équation de Poisson qui s'écrit, pour un milieu électriquement neutre: $\text{div } \overrightarrow{E} = 4\pi\rho = 0$, il vient alors

$$\Delta \overrightarrow{E} - \frac{\epsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \overrightarrow{E}}{\partial t^2} = 0$$



Les trois composantes E_x , E_y , E_z vérifient donc respectivement la même équation:

$$\Delta F - \frac{\epsilon \mu}{c^2} \frac{\partial^2 F}{\partial t^2} = 0 \quad (3)$$

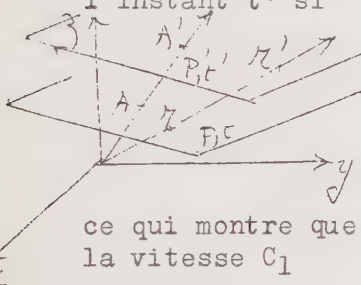
On peut montrer aisément qu'il en est également de même pour les trois composantes H_x , H_y , H_z . La notion d'ondes électromagnétiques est liée à l'existence de solutions de (3) de la forme :

$$F = f(\alpha x + \beta y + \gamma z + \delta t) \quad (4)$$

où f est une fonction arbitraire et $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ des constantes vérifiant:

$$\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 - \frac{\delta^2}{c_1^2} = 0 \quad (5) \text{ avec } c_1 = \frac{c}{\sqrt{\epsilon \mu}}$$

La valeur de F demeure inchangée en tout point du plan: $\alpha x + \beta y + \gamma z = C_1 t$, qui définit un plan d'onde avec une normale de paramètres directeurs $\vec{\psi} = (\alpha, \beta, \gamma)$. En prenant: $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$, (5) implique $\delta = \pm c_1$. Si nous considérons le cas $\delta = -c_1$ par exemple, on voit que F est la même dans P à l'instant t que dans P' à l'instant t' si



$$\begin{aligned} \vec{\psi} \cdot \vec{r} - c_1 t &= \vec{\psi} \cdot \vec{r}' - c_1 t' \\ \vec{\psi} \cdot (\vec{r}' - \vec{r}) &= c_1 (t' - t) = \overline{AA'} \end{aligned} \quad \text{soit}$$

ce qui montre que (4) représente des ondes planes se propageant avec la vitesse c_1

Pour une onde monochromatique de pulsation ω , la fonction: $f(\theta)$ introduite dans (4), est de la forme $e^{j\omega t}$ à un facteur constant près. On peut alors expliciter les champs $\vec{E}$ et $\vec{H}$, soit:

$$\begin{aligned} \vec{E} &= \vec{E}_0 e^{j\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}} \\ \vec{H} &= \vec{H}_0 e^{j\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}} \end{aligned} \quad \text{avec } \vec{k} = \frac{j\omega}{c_1} \vec{\psi} = \frac{j\omega}{\lambda_1} \vec{\psi}$$

Les relations (1) et (2) deviennent alors:

$$\begin{aligned} \vec{k} \wedge \vec{E} &= \frac{\mu \omega}{c} \vec{H} \\ \vec{k} \wedge \vec{H} &= -\frac{\epsilon \omega}{c} \vec{E} \end{aligned}$$

Elles impliquent immédiatement:

$$\vec{k} \cdot \vec{E} = \vec{k} \cdot \vec{H} = \vec{E} \cdot \vec{H} = 0$$

Autrement dit, les champs électriques et magnétiques sont tous les deux dans le plan d'onde et sont normaux entre eux. Nous allons particulariser ces solutions en prenant $\vec{k}$ dirigé suivant $\vec{Oz}$. $\vec{E}$ suivant $\vec{Ox}$ et $\vec{H}$ suivant $\vec{Oy}$. On obtient ainsi:

$$E_x = E_0 e^{j\omega t - \gamma z} \quad E_y = 0 \quad E_z = 0$$

$$H_x = 0 \quad H_y = H_0 e^{j\omega t - \gamma z} \quad H_z = 0$$

Ces équations demeurent valables dans le cas d'un diélectrique avec pertes, à condition d'introduire une constante diélectrique complexe $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$. Le coefficient γ devient également complexe et on peut poser:

$$\gamma = (\alpha + j\beta) = \frac{j\omega}{c} \sqrt{\epsilon \mu}$$

où α qui représente le facteur d'atténuation, doit être positif de manière à correspondre à une diminution de l'amplitude dans le sens de propagation. La relation $\gamma^2 + \frac{\epsilon \mu}{c^2} \omega^2 = 0$ s'écrit alors:

$$\begin{aligned} \alpha^2 + 2j\alpha\beta - \beta^2 + \frac{(\epsilon' - j\epsilon'')\mu}{c^2} \omega^2 &= 0 \\ \text{soit} \quad \beta^2 - \alpha^2 &= \frac{\epsilon' \mu \omega^2}{c^2} \quad 2\alpha\beta = \frac{\epsilon'' \mu \omega^2}{c^2} \end{aligned}$$

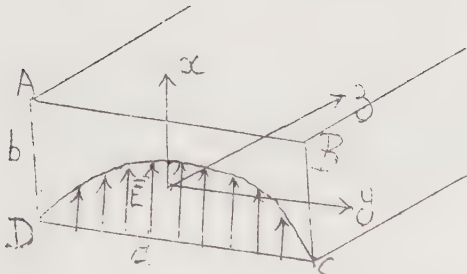
Nous pouvons nous borner à considérer le cas de diélectriques de perméabilité magnétique égale à l'unité; le facteur de phase des champs s'écrit alors:

$$\begin{aligned} e^{j\omega t - \gamma z} &= e^{j\omega t} \cdot e^{-\alpha z} \cdot e^{-j\beta z} \\ \text{avec} \quad \beta^2 - \alpha^2 &= \frac{\epsilon' \omega^2}{c^2} \quad 2\alpha\beta = \frac{\epsilon'' \omega^2}{c^2} \quad (5 \text{ bis}) \end{aligned}$$

et l'on voit ainsi que ϵ' et ϵ'' peuvent se déduire des mesures de α et β .

II - Cas des Guides d'onde.

Nous allons considérer maintenant la propagation d'ondes électromagnétiques, non plus dans l'espace indéfini, mais à l'intérieur d'un tuyau de section rectangulaire et à parois conductrices, qui constitue le guide d'onde. Les équations de Maxwell gardent la même forme, mais il faut tenir compte en plus des conditions aux limites qui exigent que sur les parois, le champ électrique soit nul ou normal à la paroi. Examinons en particulier la solution correspondant à la séparation des variables dans l'équation des ondes, et avec $\vec{E} = (E_x, 0, 0)$ et où E_x est indépendant de x . On a



$$\frac{\partial^2 E_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E_x}{\partial t^2} = 0$$

Cherchons les solutions monochromatiques:

$$E_x = f(z) g(y) e^{j\omega t}$$

qui implique:

$$\frac{g''(y)}{g(y)} + \frac{f''(z)}{f(z)} + \frac{\omega^2}{c^2} = 0$$

$$\frac{g''(y)}{g(y)} = \text{cte} \quad \text{et} \quad \frac{f''(z)}{f(z)} = \text{cte}$$

L'intégration de la première équation fournit :

$$g(y) = C_1 \cos ry + C_2 \sin ry$$

Les conditions aux limites impliquent $g(\pm \frac{a}{2}) = 0$ soit:

$$C_2 = 0 \quad \frac{ra}{2} = \frac{m\pi}{2} \quad \text{avec } m \text{ entier } (1, 2, \dots)$$

d'où, le facteur de proportionnalité n'ayant pas d'importance:

$$g(y) = C_1 \cos \frac{m\pi}{a} y$$

$$\frac{f''}{f} - \frac{m^2 \pi^2}{a^2} + \frac{\omega^2}{c^2} = 0$$

d'où

$$f(z) = f_0 e^{-\gamma z}$$

$$\text{avec :} \quad \gamma^2 = \frac{\omega^2}{c^2} - \frac{m^2 \pi^2}{a^2} = \frac{\omega^2}{c_1^2}$$

Et l'expression du champ électrique s'écrit:

$$E_x = E_0 \cos \frac{m\pi y}{a} e^{j\omega t - \gamma z}$$

Il s'agit encore d'une onde progressive se propageant suivant Oz, mais avec une vitesse de phase

$$C'_1 = \frac{C}{\sqrt{1 - m^2 \lambda^2 / 4a^2}} \quad (6)$$

λ étant la longueur d'onde de propagation dans le vide ($\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$).

Il existe donc une fréquence de coupure qui correspond à:

$$\frac{m^2 \pi^2 c^2}{a^2 \omega^2} = 1$$

car, à ce moment $C'_1 = \infty$

ce qui exprime que pour des fréquences inférieures, aucune propagation n'est possible et pour des fréquences supérieures, il y a propagation, le guide jouant ainsi le rôle de filtre passe-haut, et la longueur d'onde de coupure s'exprime par la relation (6) qui donne:

$$\lambda_c = 2a \quad (7)$$

Pratiquement, les guides ne servent qu'à partir de 3.000 Mcs... avant, leur taille serait trop considérable.

Voyons maintenant ce qu'il en est pour le champ magnétique $\vec{H}$.
Nous avons:

$$\text{rot } \vec{E} = -\frac{\mu}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}$$

$$\begin{cases} E_x = E_0 \cos \frac{m\pi}{a} y e^{j\omega t - \gamma z} \\ E_y = 0 \\ E_z = 0 \end{cases} \quad (8)$$

si: $\mu = 1$ (milieu non ferromagnétique)

$$\text{rot } \vec{E} = -\frac{j\omega}{c} \vec{H}$$

d'où:

$$\begin{cases} H_x = 0 \\ H_y = \sqrt{\epsilon\mu} E_0 \cos \frac{m\pi}{a} y e^{j\omega t - \gamma z} \\ H_z = -\frac{c}{j\omega} \frac{m\pi}{a} E_0 \sin \frac{m\pi}{a} y e^{j\omega t - \gamma z} \end{cases} \quad (9)$$

puisque:

$$\begin{cases} H_x = 0 \\ H_y = -\frac{1}{j\omega} \frac{\partial E_x}{\partial z} \\ H_z = \frac{c}{j\omega} \frac{\partial E_x}{\partial y} \end{cases}$$

donc H_y est en phase avec E_x
et H_z est en quadrature.

Classification des ondes dans un guide quelconque.

Ici, $\vec{E}$ est sur x ($E_y = 0$, $E_z = 0$) mais il y a une composante de $\vec{H}$ ($H_z \neq 0$) dans la direction de propagation; on l'appelle donc onde H ou onde TE, transverse électrique.

Si $\vec{H}$ était porté par x , par symétrie on aurait $\vec{E}$ qui aurait une composante sur z , direction de propagation; on l'appellerait

alors onde E ou onde TM, transverse magnétique.

Dans la largeur d'un guide, on peut faire de multiples résonances en n longueurs d'ondes sur oy , d'où la forme générale par exemple du champ électrique $\vec{E}$:

$$E_x = E_0 \cos \frac{n\pi}{a} y$$

on l'appellera alors onde n ; de plus, le champ n'est pas nécessairement uniforme sur x ; il peut alors varier suivant la loi :

$$E_x = E_0 \cos \frac{m\pi}{b} x \cos \frac{n\pi}{a} y$$

c'est une onde $H_{m,n}$ ou $TE_{m,n}$ par définition. De même pour les ondes $E_{m,n}$ ou $TM_{m,n}$.

Remarquons que pour une fréquence donnée les divers systèmes de ces ondes susceptibles de se propager dans le guide, ont des fréquences de coupure et des vitesses de propagation différentes, qui croissent avec m et n .

Longueur d'onde dans le guide: λ_g

On connaît la vitesse de propagation C' dans le guide, on peut donc en tirer la longueur d'onde dans le guide, car:

$$C' = \frac{\lambda_g}{T} \quad \text{et} \quad C = \frac{\lambda}{T}$$

d'où

(9bis) tirée des équations (6) et (7)

$$\lambda_g = \frac{\lambda}{\sqrt{1 - (\lambda/\lambda_c)^2}}$$

Impédance caractéristique:

Nous remarquons que les équations (8) et (9) donnent:

$$\frac{E_x}{H_y} = \frac{1}{c\sqrt{\epsilon\mu}} = \frac{j\omega}{c\gamma} = Z_0 \quad (10)$$

si l'on tient compte de la valeur de la constante de propagation définie au début et qui est dans le diélectrique indéfini.

$\gamma = \frac{j\omega}{c} \sqrt{\epsilon\mu}$, le facteur $1/c$ qui intervient en plus, dépend des unités relatives de ϵ et μ , l'un étant en u.e.s., l'autre en u.e.m.

Nous voyons donc que z_0 est une constante le long du guide, indépendante de x , y et z et on l'appelle: impédance caractéristique.

ONDES STATIONNAIRES:

Nous avons vu que le champ électrique qui se propage dans un guide terminé par une charge infinie, est de la forme :

$$E = E_0 e^{j\omega t - \gamma_3 z}$$

Orientons notre axe de propagation non plus comme il l'était jusqu'à présent dans le sens générateur récepteur mais, dans le sens récepteur générateur, pour les commodités de calcul dans la suite, alors z devient $-z$, soit donc: pour le champ électrique:

$$E = E_0 e^{j\omega t + \gamma_3 z}$$

c'est une onde progressive. Si l'on place en bout de ligne, une impédance quelconque, la ligne qui n'est plus fermée sur son impédance caractéristique Z_0 , n'est plus adaptée, il s'ensuit une onde réfléchie de forme $E_1(y) e^{j\omega t - \gamma_3 z}$ qui se superpose à l'onde incidente et crée alors un régime stationnaire défini par:

$$E = E_0 e^{j\omega t + \gamma_3 z} + E_1 e^{j\omega t - \gamma_3 z}$$

de même les relations (9)

$$H = \frac{E_0}{Z_0} e^{j\omega t + \gamma_3 z} - \frac{E_1}{Z_0} e^{j\omega t - \gamma_3 z}$$

donnent le champ magnétique

Quelques définitions.

Elles seront nécessaires pour la méthode de mesure que nous avons utilisée.

- I) Coefficient de réflexion: Il est défini en chaque point du guide. C'est le rapport de l'onde réfléchie à l'onde incidente, soit:

$$\Gamma_3 = \frac{E_1}{E_0} e^{-2\gamma_3 z} = \left| \frac{E_1}{E_0} \right| e^{j\phi_0 - 2\gamma_3 z}$$

puisque E_0 et E_1 sont complexes et alors ϕ_0 est le décalage de phase à l'origine. Soit encore:

$$r_3 = \left| \frac{E_1}{E_0} \right| e^{-2\alpha z} \cdot e^{j(\phi_0 - 2\beta z)}$$

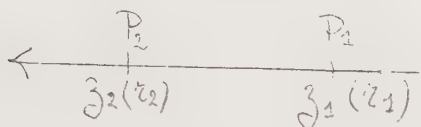
puisque $\gamma = \alpha + j\beta$

que l'on peut écrire:

$$r_3 = |r_3| e^{j(\phi_0 - 2\beta z)} \quad (II)$$

Le coefficient de réflexion est donc une grandeur complexe, variable le long de l'axe du guide puisqu'il dépend de z .

Il est facile, connaissant le coefficient de réflexion r_1 , en un point P_1 , d'abscisse z_1 , de le déterminer en un point P_2 , d'abscisse z_2 , car par définition:



$$r_1 = \frac{E_1}{E_0} e^{-\gamma z_1} \quad r_2 = \frac{E_2}{E_0} e^{-\gamma z_2}$$

soit, en faisant le rapport:

$$r_1 = r_2 e^{-2\gamma(z_1 - z_2)}$$

ou encore d'après (II)

$$r_1 = |r_2| e^{-2\gamma(z_1 - z_2)} \cdot e^{j(\phi_0 - 2\beta z_2)} \quad (I2)$$

relation très utile dans la suite de la méthode.

2) Taux d'ondes stationnaires (T.O.S.)

Lorsque l'impédance terminale du guide est quelconque, il y a un régime stationnaire, donc le champ électrique passe par des extrêmes.

Le taux d'ondes stationnaires est défini comme étant le rapport du maximum du champ à son minimum, soit:

$$\rho = \frac{E_{\max}}{E_{\min}} = \frac{E_0 + E_1}{E_0 - E_1} = \frac{1 + |r_0|}{1 - |r_0|} \quad (I3)$$

Si la ligne est terminée par un court-circuit parfait, l'onde incidente est totalement réfléchie, soit: $E_1 = E_0$; dans ce cas, le module du coefficient de réflexion $|r|$ est unitaire et la phase varie de $|\pi|$

3) Impédance Z . En un point quelconque z de la ligne, l'impédance est, par définition, le rapport du champ électrique au champ magnétique, soit:

$$Z_3 = Z_0 \frac{E_0 e^{j\omega t + \gamma z} + E_1 e^{j\omega t - \gamma z}}{E_0 e^{j\omega t + \gamma z} - E_1 e^{j\omega t - \gamma z}} = Z_0 \frac{1 + r_3}{1 - r_3} \quad (I4)$$

soit :
$$\Gamma_z = \frac{Z_z - Z_0}{Z_z + Z_0} \quad (I5)$$

Déterminons en outre une impédance inconnue Z_{z1} en un point z_1 quelconque, à partir d'une impédance connue Z_{z2} en un autre point z_2 . D'après les relations (I2) et (I5), on peut écrire:

$$\Gamma_1 = \Gamma_2 e^{-2\gamma(z_1 - z_2)} = \frac{Z_2 - Z_0}{Z_2 + Z_0} e^{-2\gamma(z_1 - z_2)}$$

D'après (I4), nous obtenons: $Z_2 + Z_0$

$$Z_1 = Z_0 \frac{1 + \frac{Z_2 - Z_0}{Z_2 + Z_0} e^{-2\gamma(z_1 - z_2)}}{1 - \frac{Z_2 - Z_0}{Z_2 + Z_0} e^{-2\gamma(z_1 - z_2)}}$$

Soit encore:

$$Z_1 = Z_0 \frac{(Z_2 + Z_0) + (Z_2 - Z_0) e^{-2\gamma(z_1 - z_2)}}{(Z_2 + Z_0) - (Z_2 - Z_0) e^{-2\gamma(z_1 - z_2)}}$$

$$Z_1 = Z_0 \frac{Z_2 (e^{\gamma(z_1 - z_2)} + e^{-\gamma(z_1 - z_2)}) + Z_0 (e^{\gamma(z_1 - z_2)} - e^{-\gamma(z_1 - z_2)})}{Z_2 (e^{\gamma(z_1 - z_2)} - e^{-\gamma(z_1 - z_2)}) + Z_0 (e^{\gamma(z_1 - z_2)} + e^{-\gamma(z_1 - z_2)})}$$

$$Z_1 = Z_0 \frac{Z_2 \operatorname{ch} \gamma(z_1 - z_2) + Z_0 \operatorname{sh} \gamma(z_1 - z_2)}{Z_2 \operatorname{sh} \gamma(z_1 - z_2) + Z_0 \operatorname{ch} \gamma(z_1 - z_2)}$$

$$Z_1 = Z_0 \frac{Z_2 + Z_0 \operatorname{th} \gamma(z_1 - z_2)}{Z_2 \operatorname{th} \gamma(z_1 - z_2) + Z_0}$$

Dans le cas particulier où l'impédance Z_2 est un court-circuit parfait, alors $Z_2 = 0$, d'où

$$Z_1 = Z_0 \operatorname{th} \gamma(z_1 - z_2)$$

Si l'on pose $z_2 - z_1 = \ell$, on a:

$$Z_1 = Z_0 \operatorname{th} \gamma \ell \quad (I5 \text{ bis})$$

THEORIE de la METHODE de MESURE

Considérons une cellule de longueur l , fermée par un court-circuit et remplie du corps dont on veut déterminer la permittivité.



Numérotons 1 la face avant et 2 la face arrière par rapport à l'axe du guide. La relation (I5) s'applique ici puisque $Z_2 = 0$. Nous avons donc:

$$Z_1 = Z_0 \operatorname{th} \gamma_d l \quad (\text{I6})$$

où γ_d est la constante de propagation dans le guide rempli de diélectrique et Z_0 est l'impédance caractéristique du guide renfermant le diélectrique.

Nous savons par la relation (I0) que :

$$\frac{Z_0}{Z_{0_0}} = \frac{\gamma_0}{\gamma_d}$$

où Z_{0_0} est l'impédance caractéristique du guide vide

γ_0 est la constante de propagation dans le guide vide.

La relation (I6) devient donc:

$$\frac{Z_1}{Z_{0_0}} = \frac{\gamma_0}{\gamma_d} \operatorname{th} \gamma_d l \quad (\text{I7})$$

Quand le guide est vide, les pertes sont négligeables, donc:

$$\gamma_0 = j\beta_0$$

donc, l'équation (I7) devient:

$$\frac{Z_1}{Z_{0_0}} \cdot \frac{1}{j\beta_0 l} = \frac{\operatorname{th} \gamma_d l}{\gamma_d l} \quad (\text{I8})$$

que nous pouvons mettre sous une autre forme; en effet, posons:

$\gamma_d l = T.e^{j\tau}$ puisque c'est une grandeur complexe, de même

$$\frac{1}{j\beta_0 l} \cdot \frac{Z_1}{Z_{0_0}} = C.e^{j\psi}$$

la relation (I8) devient:

$$C.e^{j\psi} = \frac{\operatorname{th} T.e^{j\tau}}{T.e^{j\tau}} \quad (\text{I9})$$

Les courbes de résolution de Von Hippel (I) permettent de déterminer T et τ connaissant C et ψ .

Détermination de C et ψ :

Nous avons donc l'équation

$$C \cdot e^{j\psi} = \frac{1}{\beta_0} \cdot \frac{Z_1}{Z_0}$$

à déterminer; nous avons vu que:

$$\beta_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$$

où λ_0 est la longueur d'onde dans le guide vide que nous connaissons à l'aide de la relation (9bis) (où λ_g est ici λ_0) car l'ondemètre nous donne la fréquence d'où l'on tire la longueur d'onde dans le vide λ .

D'autre part, la relation (I4) nous donne:

$$\frac{Z_1}{Z_0} = \frac{1 + \tau_1}{1 - \tau_1}$$

et τ_1 est le coefficient de réflexion sur la face (I) d'entrée du diélectrique; nous pouvons l'écrire avec sa phase

$$\frac{Z_1}{Z_0} = \frac{1 + |\tau_1| e^{j\phi}}{1 - |\tau_1| e^{j\phi}}$$

La relation (I3) nous permet de connaître $|\tau_1|$

$$|\tau_1| = \frac{S - 1}{S + 1}$$

à partir de S qui se détermine par la ligne de mesure, laquelle en se déplaçant, nous renseigne sur E_m^2 et E_M^2 minimum et maximum du champ électrique dans le guide car elle est reliée à un galvanomètre par l'intermédiaire d'un amplificateur sélectif, ce qui nous donne des déviations D_m et D_M proportionnelles à E_m^2 et E_M^2 .

donc:

$$S = \sqrt{\frac{D_M}{D_m}}$$

Il ne nous reste qu'à déterminer la phase ϕ du coefficient de réflexion, l'équation (I2) nous renseigne sur ce point parce que nous avons un court-circuit en bout de ligne, au fond du diélectrique, donc à cet endroit nous avons:

$$\tau_1 = |1| \cdot e^{j\pi} = -1$$

donc la phase ϕ_0 à l'origine est π

Appliquons la définition du coefficient de réflexion en un point du guide (face 1). La relation (11) nous donne:

$$r = |r_0| e^{j(\phi_0 - 2\beta z)}$$

Nous connaissons donc $|r|$ et $\phi_0 = \pi$, dans le diélectrique β devient β_d donc, sur la face avant de la cellule, nous avons:

$$\phi = \pi - 2\beta_d \cdot l$$

Nous ne connaissons pas β_d mais si nous notons la position D_r d'un minimum du champ dans le guide vide pour la cellule vide et la nouvelle position D de ce même minimum dans le guide vide, pour la cellule remplie de diélectrique, nous remarquons que ce déplacement $\Delta l = |D - D_r|$ est dû uniquement au fait que dans la cellule vide, de longueur l , la longueur d'onde λ_g du guide vide devient λ_d ($\lambda_d < \lambda_g$) longueur d'onde dans le diélectrique quand la cellule est remplie, de sorte qu'il est identique d'avoir un guide rempli de diélectrique, de longueur l , ou un guide vide, de longueur $l - \Delta l$, donc:

$$\phi = 2\beta_0(l - \Delta l) + \pi$$

donc C et ψ sont totalement déterminés.

La relation (19) nous donne T et $\bar{E}$ par résolution graphique, ce qui nous permet d'en tirer γ_d et α et β par les relations (5 bis) en identifiant parties réelles et imaginaires.

Or, nous savons que: (ref I)

$$\gamma_d^2 = \gamma^2 + \left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2$$

où γ est la constante de propagation dans le diélectrique occupant l'espace libre $\gamma = j\omega\sqrt{\epsilon}\mu/c$; on en tire la valeur complexe de la permittivité $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$ par la relation:

$$\epsilon = -\frac{\gamma^2}{\omega^2} \quad (\mu = 1 \text{ si le diélectrique n'est pas ferromagnétique}).$$

que nous allons exprimer autrement. En effet, nous avons (I)

$$\lambda_c = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{m}{2a}\right)^2 + \left(\frac{n}{2b}\right)^2}}$$

donc:

$$\gamma_d^2 = \gamma^2 + \left(\frac{2\pi}{\lambda_c}\right)^2 \quad \left(\gamma_d: \text{propagation dans le diélectrique guidé} \right).$$

En outre, dans l'air guidé, nous avons cette relation qui s'applique, soit pour la cellule remplie d'air:

$$\begin{aligned} \gamma_0^2 &= \gamma^2 + \left(\frac{2\pi}{\lambda_c}\right)^2 \\ &= -\omega^2 + \left(\frac{2\pi}{\lambda_c}\right)^2 \quad \text{mais} \quad \gamma_0 = j \cdot \frac{2\pi}{\lambda_g} \end{aligned}$$

(car α_0 est négligeable dans l'air
 λ_g longueur d'onde dans le guide rempli d'air).

soit encore:

$$\omega^2 = \left(\frac{2\pi}{\lambda_c}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{\lambda_g}\right)^2 \quad \left(\text{que nous devons déterminer pour expliciter les relations suivantes.} \right)$$

Nous arrivons enfin à la relation cherchée:

$$\epsilon = \frac{\left(\frac{1}{\lambda_c}\right)^2 - \left(\frac{\gamma_d}{2\pi}\right)^2}{\left(\frac{1}{\lambda_c}\right)^2 + \left(\frac{1}{\lambda_g}\right)^2}$$

ce qui nous donne ϵ' et ϵ'' en identifiant parties réelles et imaginaires.

NOTE: Ces résultats sont extraits des références bibliographiques suivantes:

(I) - A.R. Von HIPPEL
 "Dielectrics and Waves"

- Y. ROCARD
 "Electricité" (Masson)

- G. GOUDET et P. CHAVANNE
 - "Ondes centimétriques, lignes, circuits, antennes
(Chiron ed.)
- Collection du MIT
 - "Radiation Laboratory Series"
(Princip.Tomes 8, 9, IO, II)
- BARLOW and A.L. CULLEN
 - "Micro-wave Measurements"
- SLATER
 - "Microwaves electronics"
- SLATER
 - "Microwave transmission"
- REICH, ORDUNG, KRAUSS, SKALNIK
 - "Microwave Theory on Technique"

Chapitre II

DESCRIPTION DE L'APPAREIL

I) Description de la partie électronique.

La figure N° (I) nous renseigne sur le montage adopté et sur la disposition d'ensemble des divers éléments électroniques.

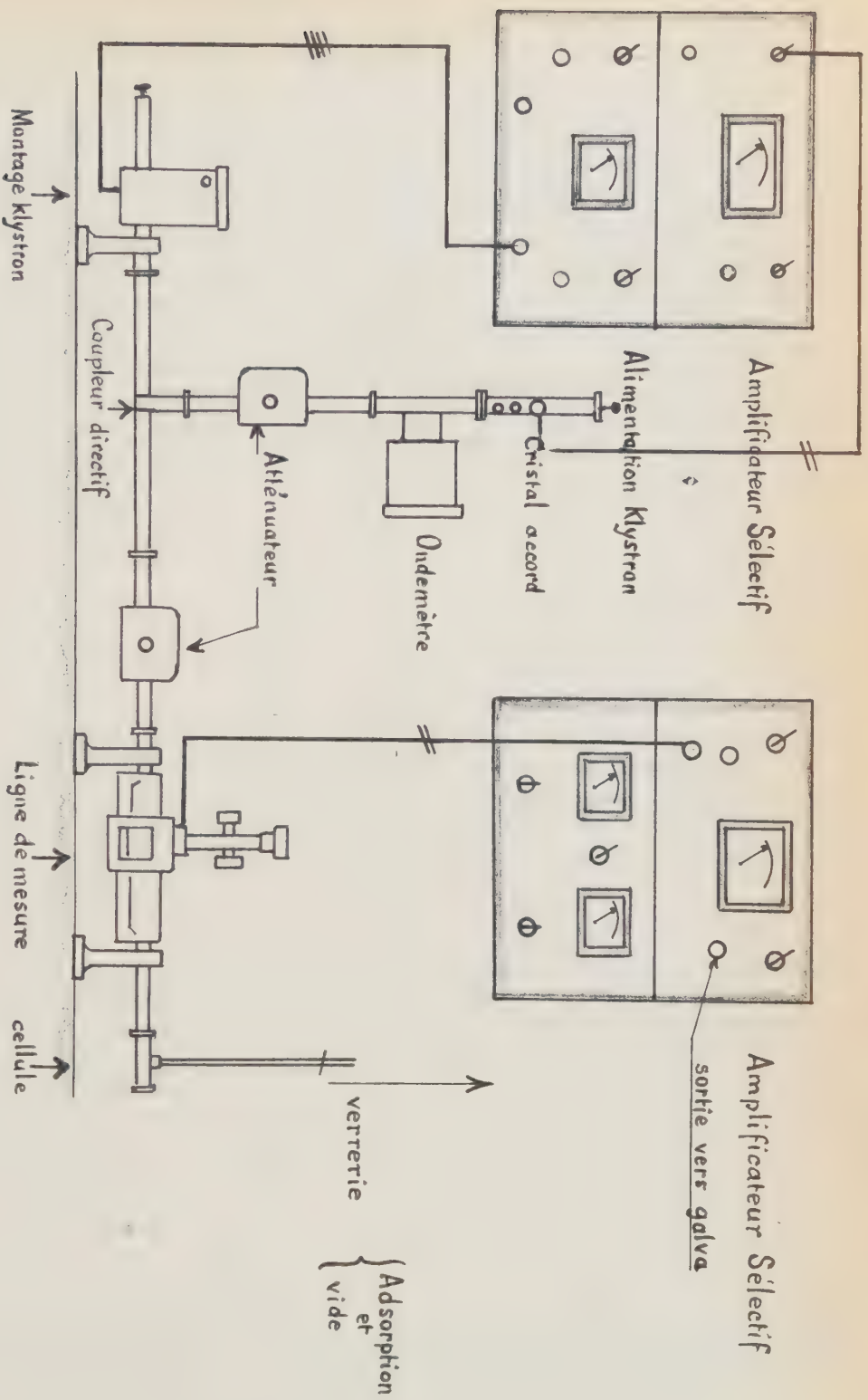
Source d'énergie hyperfréquence.

La source d'énergie hyperfréquence employée est le "klystron reflexe"; deux types de Klystrons ont été utilisés; ce sont:

- Le RK 2K25 de 8.200 à 9.800 Mcs.
- Le QK 4I4 de 9.500 à 10.350 Mcs.

Une puissance de quelques milliwatts est nécessaire pour pouvoir détecter les ondes stationnaires dans un amplificateur sélectif relié par un cristal détecteur à la sonde de la ligne de mesure; un piston d'accord est placé en aval du klystron pour régler la puissance au maximum suivant la fréquence.

Le réglage de la fréquence d'oscillation est obtenu à l'aide d'une vis d'accord qui déforme une cavité résonnante à l'intérieur du Klystron et par variation de la tension du réflecteur qui module "en vitesse" le faisceau d'électrons à l'intérieur du tube. Une tension, constituée de signaux rectangulaires (ou en dent de scie si l'on module en fréquence), de fréquence déterminée, est superposée à la tension du réflecteur, ce qui module en amplitude le klystron et permet la détection par un amplificateur sélectif.



Montage centimétrique (10.000 Mhz)

Guides d'onde:

Les divers éléments du montage sont reliés entre eux par des guides d'onde, de section rectangulaire, qui fonctionnent ici dans le mode TE_{01} ; ils sont recouverts d'une mince pellicule d'or à l'intérieur, ce qui rend le coefficient d'atténuation α négligeable dans le guide vide. Ces guides sont reliés les uns aux autres par des brides de raccord qui créent une discontinuité à la jonction, c'est pourquoi il existe des brides dites à piège, qui sont intercalées alternativement sur le montage; le principe de ces brides à piège réside en une gorge circulaire, de rayon et de profondeur tels que aucun courant ne passe au niveau de la jonction, ce qui équivaut à une résistance nulle en ce point.

Atténuateurs :

Nous employons des atténuateurs calibrés, de type résistif, l'un sur la ligne principale après le coupleur directif dont l'atténuation est de l'ordre de 20 db pour que la fréquence d'oscillation du Klystron ne soit pas modifiée par les variations d'impédance terminale lors de l'adsorption, ce qui perturbe le régime stationnaire.

Ils nous permettent aussi de changer le niveau de puissance dans la ligne lorsqu'on passe de la lecture d'un minimum à celle d'un maximum. Ce qui a pour avantage de faire travailler le cristal dans les mêmes conditions.

Ondemètre :

Dans un bras dérivé de la ligne principale par l'intermédiaire d'un coupleur directif qui atténue de 20 db la puissance transmise, nous avons un atténuateur suivi de l'ondemètre et la ligne se termine par un cristal accordable qui est relié à un deuxième amplificateur sélectif.

...

Dans ce circuit dérivé, nous mettons l'ondemètre à la résonance, ce qui nous amène le milliampèremètre de l'amplificateur sélectif dans une position intermédiaire si l'on est parti d'un maximum; nous avons une atténuation suffisante pour que, quelle que soit la variation de charge dans les deux lignes, elles ne perturbent pas la fréquence mais elles modifient le niveau de puissance quand elles deviennent trop importantes, surtout dans la ligne principale, ce qui se reflète immédiatement sur l'amplificateur sélectif de l'ondemètre et alors, nous pouvons travailler à niveau de puissance constant pour certaines opérations telles que, par exemple: la détermination de la position des minima ou de E^2 minimum, etc...

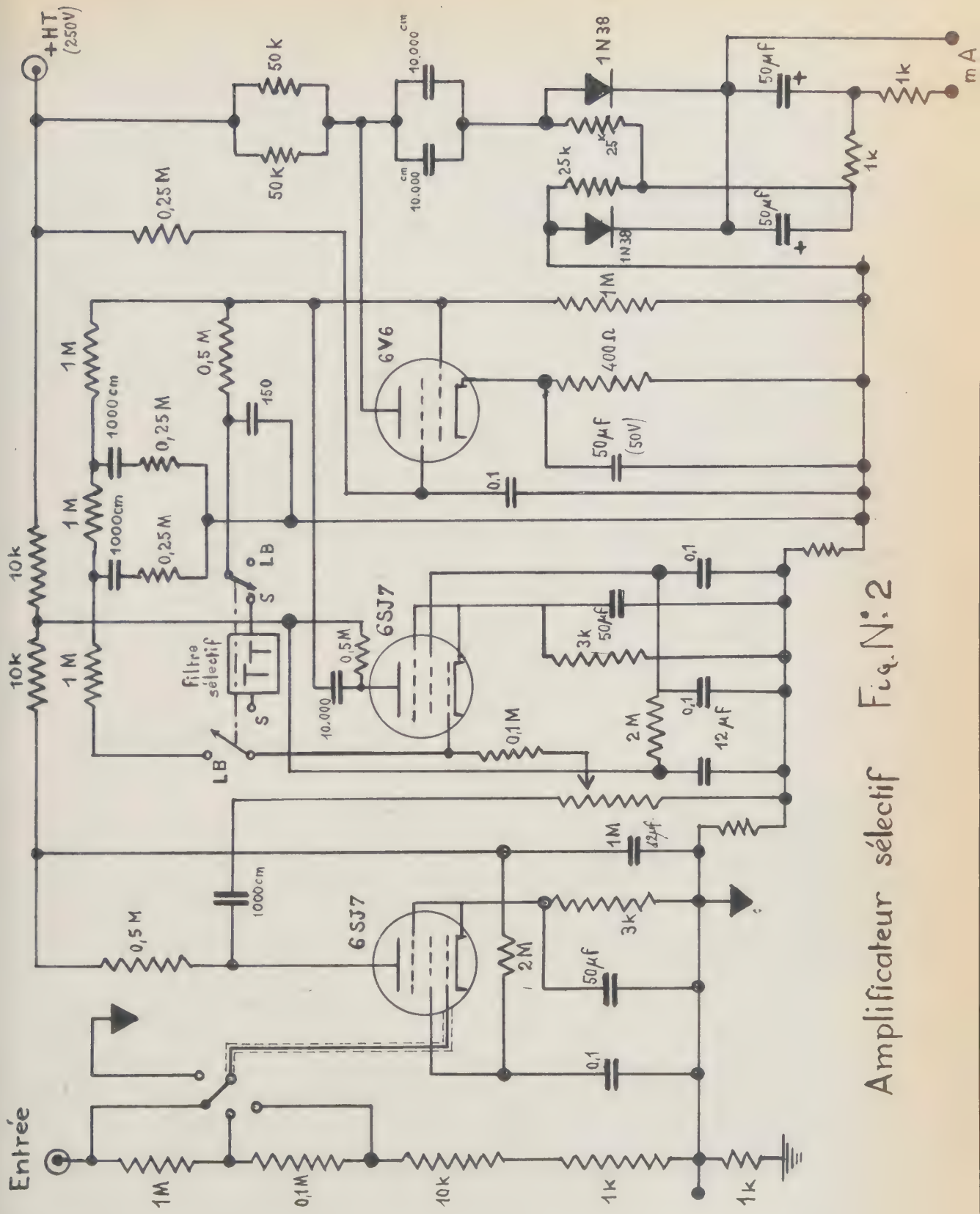
De plus, l'ondemètre reste continuellement à la résonance durant la manipulation (5 à 7 jours), ce qui nous permet de vérifier en permanence que la fréquence reste constante ou, éventuellement, de l'ajuster (avec le Klystron QK 4I4, réglé dans les meilleures conditions pour la fréquence de 10.350 Mcs, nous ne constatons pas de variation de fréquence sensible, c'est-à-dire de plus de 5 Mcs, durant une série de manipulations consécutives, ce qui n'est pas le cas pour le Klystron 2K25).

Ligne de Mesure:

Elle est de type classique, constituée d'un guide fendu avec enfoncement d'une sonde à l'aide d'une vis micrométrique et un piston d'accord permet d'ajuster le maximum de puissance envoyé sur le cristal détecteur. La sonde se déplace sur un chariot muni d'une règle graduée, le repérage des positions s'effectuant à l'aide d'un vernier au 1/20e de millimètre.

Cristal détecteur :

Il est de type IN23; il détecte la puissance prélevée par la sonde qui est, soit continue soit modulée par des signaux



Amplificateur sélectif

carrés appliqués au réflecteur du Klystron.

Les cristaux détecteurs donnent des indications, par exemple une tension V aux bornes du détecteur, qui sont de forme:

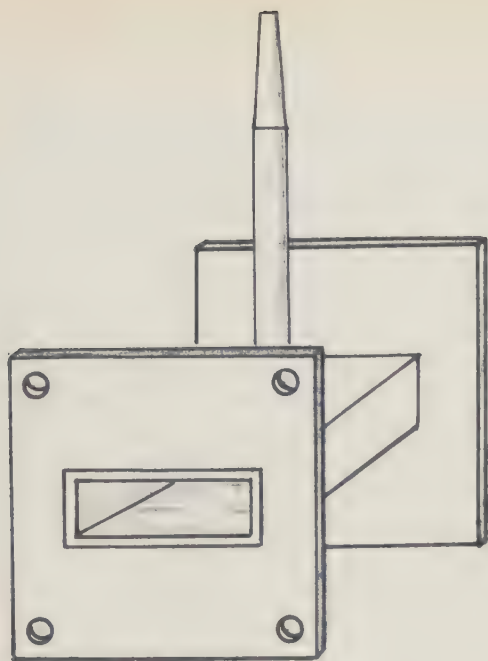
$$V = k, E^{\alpha}$$

où E est le champ électrique; si $\alpha = 2$, le cristal suit la loi quadratique mais ça n'est généralement le cas que pour de faibles puissances détectées (< 10 microwatts). Nous avons étalonné notre cristal; il suit la loi quadratique quand on travaille avec une atténuation supérieure à 15 db mais alors, un galvanomètre placé à ses bornes, ne dévie plus que d'une manière négligeable, c'est pourquoi nous avons construit un amplificateur sélectif à haut gain, qui donne 800 milliampères de sortie pour une atténuation de 35 db dans la ligne, ce qui nous permet de travailler à un niveau très faible.

Amplificateur sélectif :

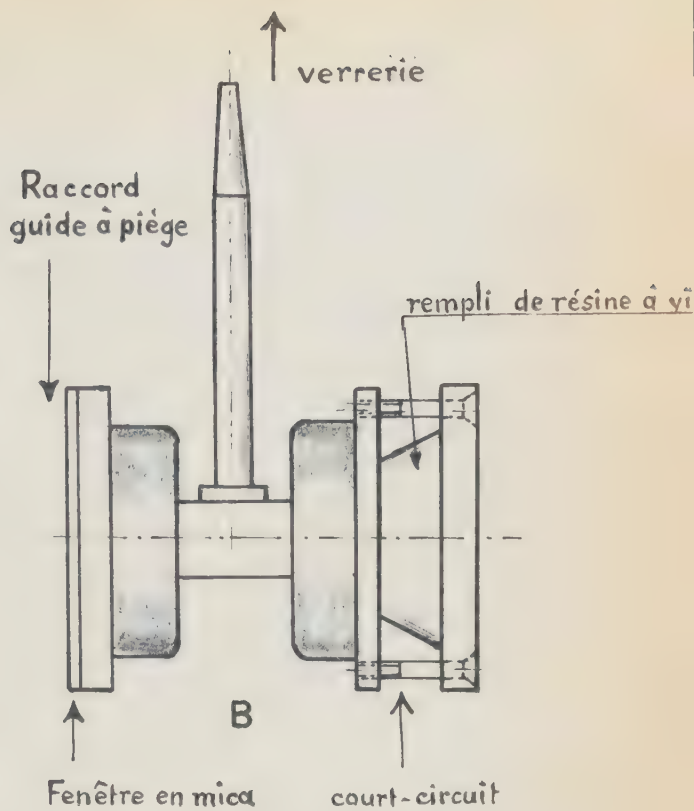
Le schéma N° (2) nous indique le montage de l'amplificateur sélectif utilisé, il est extrait du tome IV des "Radiations Laboratory Series" du M.I.T. ; nous l'avons modifié à l'entrée, en supprimant le transformateur et, à la sortie car il existait un courant résiduel de 10 μ A en l'absence de haute tension et nous avons alors mis deux diodes au germanium IN38, ce qui supprime tout courant résiduel. Notre filtre est réglé à 980 cycles par seconde.

Le principal avantage de cet amplificateur est qu'il réduit sensiblement les causes d'erreur externes, tout en éliminant la modulation de fréquence due à l'établissement ou à la chute du signal rectangulaire de modulation qui est donc à fréquence double de celle de modulation, d'où sa disparition



A

Cellule de mesure



B

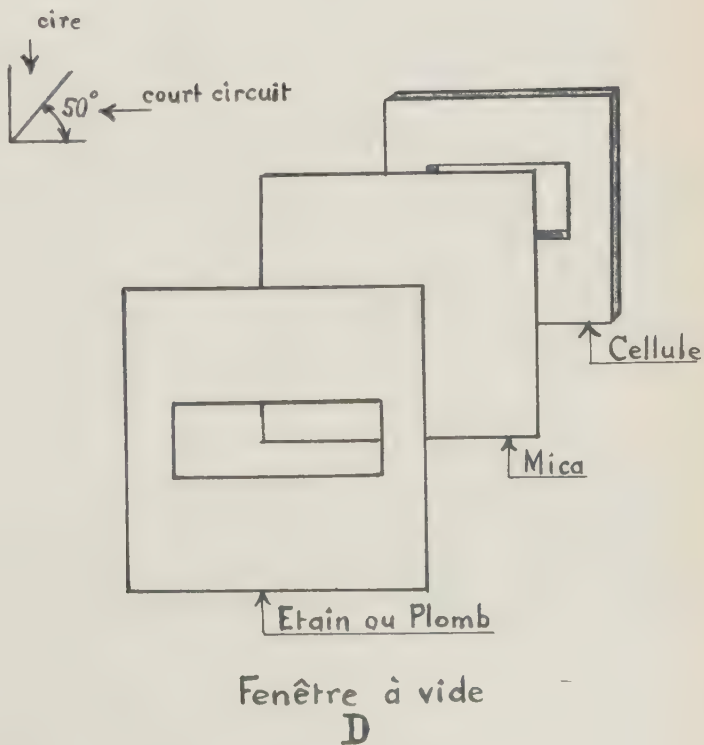
Cellule de mesure



court circuit

C

Fig N° 3



Fenêtre à vide
D

à cause de la sélectivité du montage. Le filtré en double T est monté en contre réaction sur le deuxième étage. Les masses sont soigneusement étudiées pour éviter les courants parasites dûs à la mise à la terre en un point quelconque. Le gain élevé de cet amplificateur permet d'accroître l'atténuation de 20 db dans la ligne par rapport à l'emploi direct d'un galvanomètre; toutefois, il est préférable de ne pas pousser la sensibilité au maximum sinon une instabilité se manifeste sur un galvanomètre monté à la sortie de l'amplificateur mais elle disparaît pour une sensibilité réduite de un tiers par rapport au maximum de gain réalisable. Il faut soigneusement monter et blinder le filtre et faire les connexions de grille des 6SJ7 les plus courtes possible pour éviter les oscillations. Dans l'ensemble, cette réalisation nous a donné entière satisfaction pour les mesures que nous avons réalisées, nous avons vérifié qu'à la sensibilité choisie une fois pour toutes, l'amplification est linéaire.

Cellules de Mesure :

Elles sont de 3 types: la figure N° (3) nous indique comment était réalisée la première cellule pour remplissage à l'air: un court circuit biseauté (C) est collé au fond de la cellule (B) à l'aide de cire. Les fenêtres à vide sont constituées d'une feuille mince (0,1 mm environ) de mica, collée à la cire, suivie d'une feuille mince (quelques dixièmes de millimètres) d'étain ou de laiton, collée elle aussi; nous avons ensuite réalisé d'autres types de fenêtres qui résistent mieux au vide et à la pression atmosphérique qui a tendance à créer sur la face au contact de l'air, un léger bombement. Le court-circuit était lui-même fixé par une plaque munie de quatre vis qui, par serrage, l'appliquaient fortement au fond du guide.

Nous avons ensuite réalisé la cellule pour remplissage sous vide, la figure n° (4) en donne la description. Le disque court-circuit est rodé et graissé légèrement pour éviter les amas de graisse le long des côtes du guide et sur la fenêtre

Cellule pour remplissage sous vide

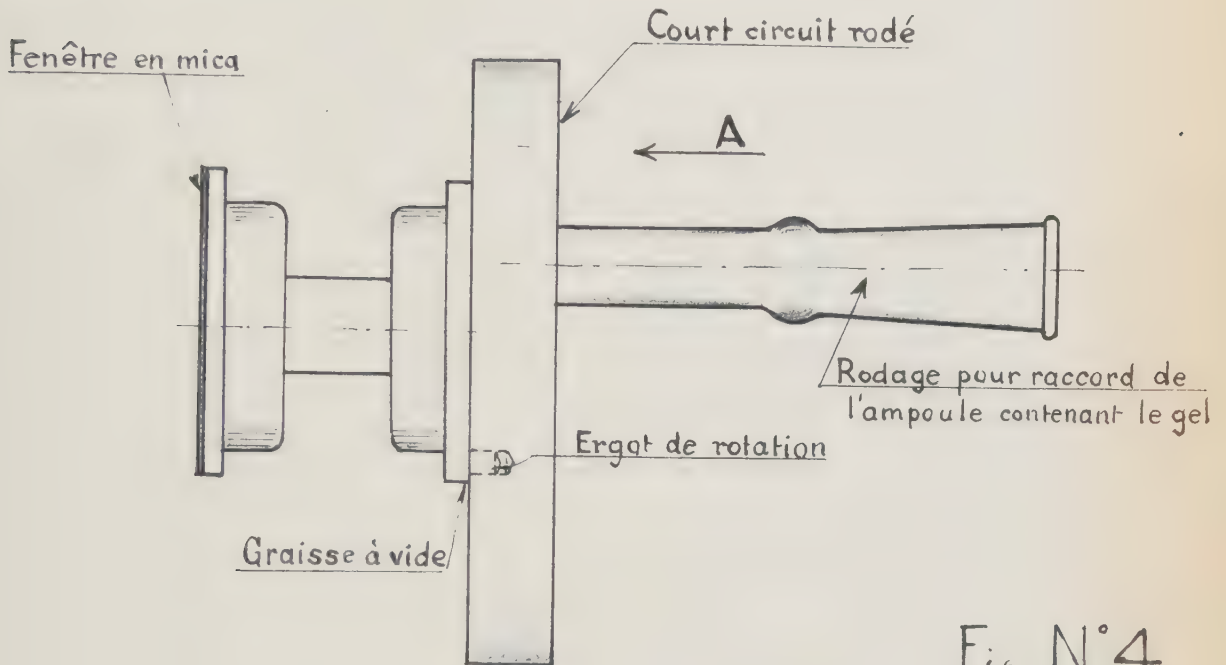
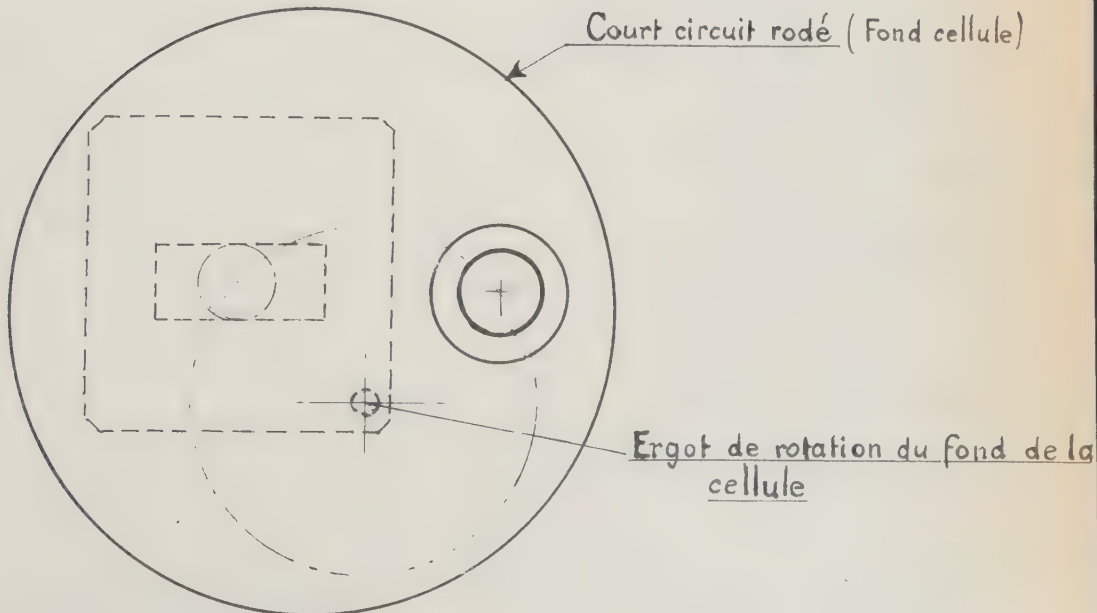


Fig N°4

Vue suivant flèche A



de remplissage. Par pivotement, on met soit le trou de remplissage soit le métal au fond du guide, il faut prendre des précautions pour éviter les stries et les "renards" de graisse mais, dans l'ensemble, une fois la technique acquise, il n'y a aucune difficulté à remplir sous vide quoique les quelques grains de silicagel qui restent malgré tout au bord de la fenêtre de remplissage, rayent à la longue le fond et il est nécessaire de repolir le système tous les cinq ou dix remplissages environ, suivant le cas.

La troisième cellule que nous avons réalisée, est destinée aux basses températures; la figure N° (5) en donne la description. Une boîte (A) en Klegecel de cinq centimètres d'épaisseur contient un bac (B) en laiton percé de deux fenêtres rectangulaires ajustées aux brides de raccord du guide utilisé. Un raccord de guide de cinq centimètres de longueur est lui-même immergé dans la cuve pour avoir une plus grande largeur de celle-ci; donc une plus grande inertie thermique. Le raccord entre ces deux guides est rendu étanche par un joint thorique (D), comprimé entre les deux brides en regard; un autre raccord de 10 cm de long, vient devant la boîte et va à la ligne de mesure; il est fermé à l'avant par une fenêtre étanche en mica de quelques centimètres de mm. d'épaisseur et à l'arrière, il est serré fortement contre la bride soudée au bac (B); il y a aussi un joint thorique entre les deux: ce deuxième raccord est rempli d'azote desséché pour éviter le givrage des fenêtres lors du refroidissement. Le fond de la cellule est de 1,5 cm d'épaisseur; il est taillé en cône, le court-circuit lui-même est conique et rôdé; lorsqu'on l'enduit de graisse, il tient parfaitement le vide, même à basse température: c'est un des points délicats du montage car la cire ne colle plus au métal à partir de -15°C et nous avons eu de nombreuses fuites avant de mettre au point ce fond rôdé; il en est de même de la fenêtre à vide de la cellule qui est collée avec de l'Araldite, ce qui nous permet de baisser la température jusqu'à -63°C ., sans éclater la fenêtre. Un étalonnage à vide était nécessaire pour repérer la position d'un minimum du champ électrique qui se déplace quand la température varie puisque la cellule se contracte. Enfin, un échangeur de température (C), de 8 cm de long sur 4 cm de diamètre, est immergé dans le bac froid pour amener le gaz à la température voulue lors de l'adsorption, le raccord (H) de cet échangeur à la cellule est soudé à l'étain. Le raccord (J) de l'échangeur à la verrerie est lui-même collé à l'araldite. Le froid est obtenu par un bain d'alcool dans lequel on met des morceaux de neige carbonique, on envoie de l'Helium lorsque le gel est encore non adsorbé pour avoir une meilleure conductibilité thermique; l'ammo-

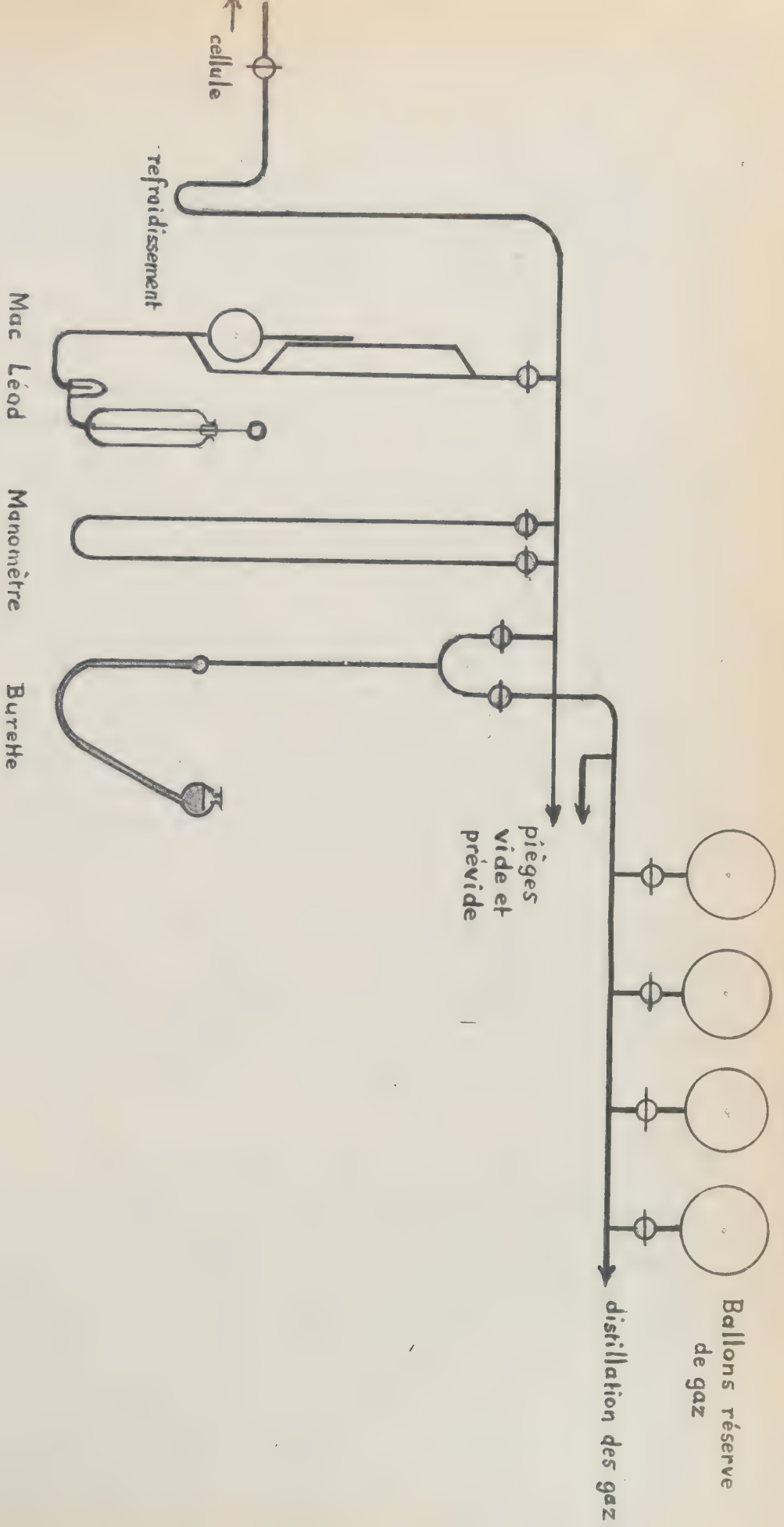


Fig N°6

niac suffit quand on adsorbe; des essais effectués nous ont permis de constater qu'en cinq minutes environ, la cellule remplie a atteint l'équilibre de température.

II) Description de la partie verrerie.

L'appareillage permettant de faire le vide et d'adsorber de l'ammoniac est de type classique, il est représenté sommairement sur la figure N° -(6). En réalité, il y a deux appareils complets côte à côte: un pour l'adsorption à 10.000 Mcs, l'autre pour les expériences à 35.000 Mcs. Les ballons contiennent les gaz envoyés qui ont été distillés au préalable dans de la neige carbonique mélangée à de l'acétone et ensuite dans de l'azote liquide après passage sur une colonne à potasse. Il y a aussi une réserve d'Helium pour calculer le volume mort et pour les basses températures. Le vide est effectué par une pompe à palettes qui amorce une pompe à diffusion de vapeur de mercure, ce qui nous donne 3.10^{-6} de vide dans l'installation. Un four est relié à l'installation avec un système à deux canaux dont un contient un filtre en verre fritté pour arrêter la poudre de gel lors du dégazage. Ce four est régulé en température par une couple thermo-électrique relié à un système classique et automatique de régulation.

Les corrections de gaz résiduel et adsorbé sont faites en fonction de la pression atmosphérique lue sur un manomètre baromètre non représenté, et en fonction de la pression résiduelle de gaz non adsorbé. La burette est graduée au 1/10° de centimètre-cube. L'équilibre est long à attendre: entre 3 et 6 heures suivant la quantité de gaz adsorbée. L'électronique fonctionne sans arrêt durant une expérience.

Le laboratoire est climatisé par une soufflerie à air conditionné, munie d'un système de résistances chauffantes, actionné par un thermomètre à contact à 0,5°C près, ce qui nous donne une température constante à 0,5° près au moins, ce qui est négligeable pour la variation de volume adsorbé que nous avons à considérer ici (sauf pour le butane où des précautions plus grandes ont été prises). La température doit aussi être constante pour éviter les variations de fréquence.

TRAITEMENT de la POUDRE

Le silicagel brut est de marque Cecagel. Il est constitué de grains de quelques millimètres de diamètres, certains colorés en jaune ou en noir, éliminés par triage préalable.

Les grains sont ensuite broyés: nous les avons pilés au mortier (au début des manipulations pour le remplissage à l'air) puis ensuite au mixer, ce qui est beaucoup moins pénible et plus rapide. On tamise après les grains de deux ou trois dixièmes de millimètre environ en les dépoussiérant soigneusement; nous les conservons alors dans un récipient hermétiquement clos.

L'ampoule de dégazage est à col long (20 cm) et de surface assez grande pour étaler avec soin le gel afin d'éviter les amas, ce qui nuit à un dégazage cohérent; il faut cependant que la température soit le plus uniforme possible, ce qui n'est pas rigoureusement le cas. On graisse très peu le robinet pour éviter d'imprégner le gel de graisse lors du remplissage; on évite de conserver longtemps les ampoules sous vide.

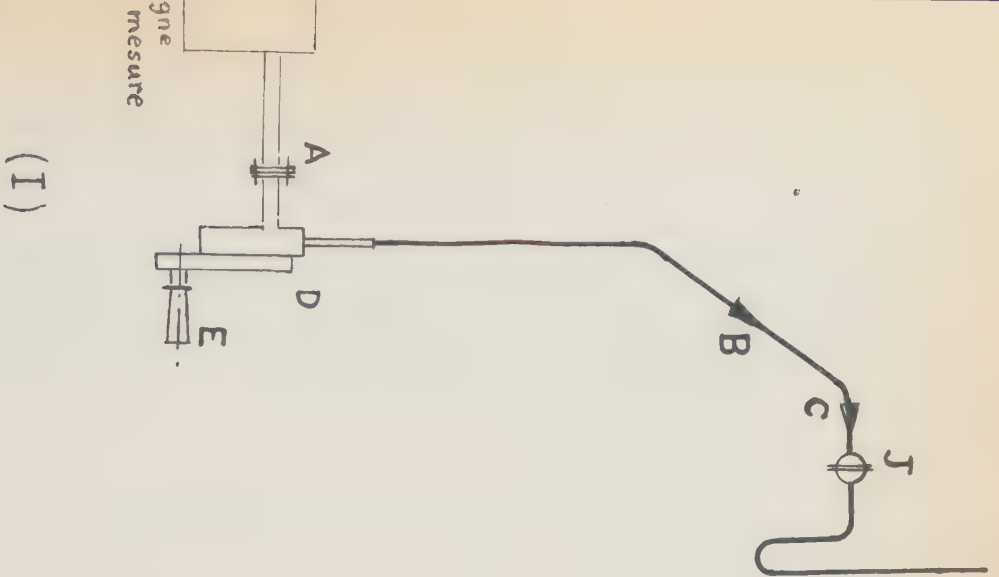
Dégazage :

La poudre est mise dans le four; on pompe tout d'abord avec la pompe à palette et pompe à diffusion de vapeur de mercure, puis on chauffe lentement jusqu'à la température choisie. Ensuite, on dégaze six heures; enfin, on arrête four et pompe et on laisse refroidir quelque temps. Le gel est prêt pour le remplissage.

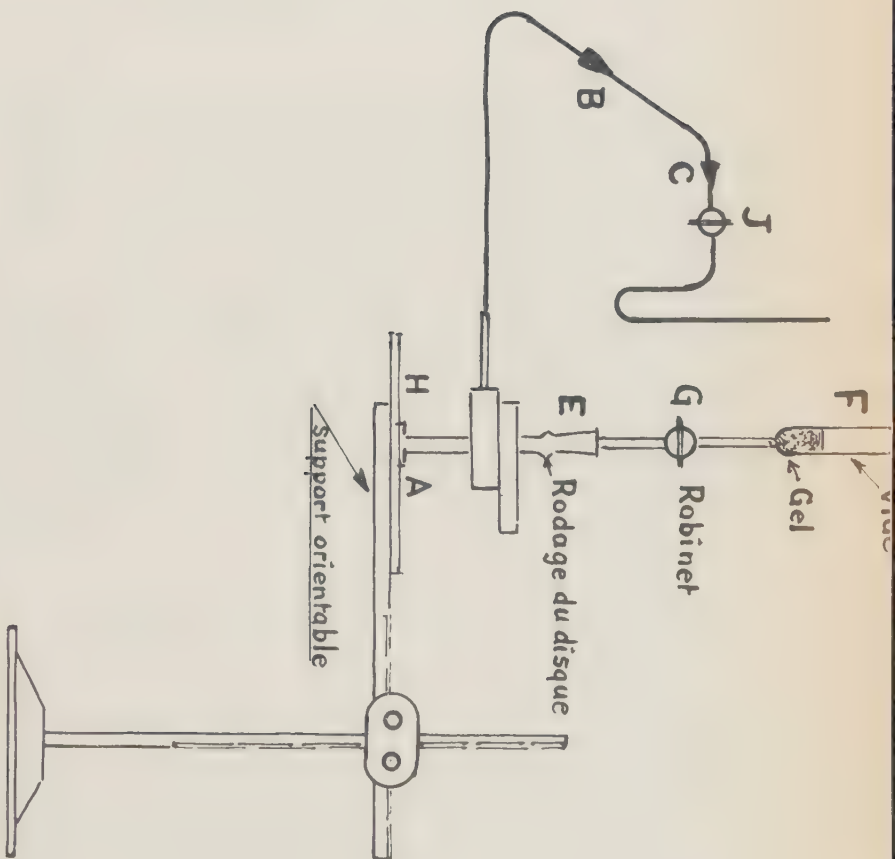
Il faut essayer d'opérer toujours dans les mêmes conditions car quelques variations infimes du mode opératoire modifient sensiblement les résultats d'où une non reproductivité due au dégazage. Remarquons en outre qu'il est illogique de dégazer durant le même temps (6 heures) du gel à 200 et 800° car alors l'énergie nécessaire pour extraire l'eau n'est pas dans le même rapport, il faudrait plutôt partir d'un même gel dans le même état d'hydratation et dégazer à diminution de poids constante, ce qui exige un appareillage coûteux et délicat, notamment une thermobalance, que nous ne possédons pas.

Remplissage de la Cellule:

La figure N° (7) nous indique la méthode utilisée. Après avoir fait le vide et repéré un minimum du champ électrique, nous dévissons les vis (A), fig.(I), reliant la cellule munie d'un raccord de guide, à la ligne de mesure. Ensuite, nous tournons autour des rodages (B) et (C) à angle droit pour amener la cellule en position horizontale (fig.II) sur un support orientable. Nous mettons alors l'ampoule contenant le gel sur le rodage (E) du fond de la cellule qui, depuis le début, est extérieur au fond de la cellule; le robinet (G) de l'ampoule est fermé depuis le dégazage et le gel est donc sous vide (on le vérifie par décharge électrique); nous tournons alors le disque (D) excentré, pour amener la fenêtre de remplissage en face du guide de la cellule; à ce moment, l'air contenu entre le rodage (E) et le robinet (G) est évacué, nous attendons d'avoir 10^{-5} mm de mercure. Quand un bon vide est atteint, nous isolons les pompes et nous laissons la cellule en liaison seulement avec le MacLeod. Nous ouvrons alors le robinet (G) et le gel tombe lentement dans la cellule, ce que nous vérifions à l'aide d'une lampe de poche, par le flanc du rodage (E), qui est de diamètre assez gros (1,2 cm); pour homogénéiser le remplissage, nous tournons lentement et alternativement, le disque (D) qui, étant excentré, parcourt l'ouverture du guide suivant une diagonale, ce qui permet notamment de bien remplir les coins. Quand le gel affleure le fond, nous fermons le robinet (G) et nous tournons le disque pour sortir la fenêtre de remplissage qui est dans le



(I)



(II)

Fig N° 7
Technique de remplissage
sous vide

prolongement du rodage (E); du fond de la cellule, nous enlevons l'ampoule (F) et nous vérifions le vide, s'il est de quelques 10^{-4} mm de mercure, c'est qu'aucune rentrée d'air n'a eu lieu; nous pompons alors sur la cellule et nous la ramenons au bout de la ligne où nous la refixons par les vis (A).

Il faut faire attention à deux choses :

1°) resserrer les vis après remise en place de la cellule, autant qu'elles l'étaient avant remplissage, lorsqu'on a repéré la position d'un minimum du champ électrique, sinon la phase varie un peu, ce qui modifie la valeur de départ du gel pur; nous obtenons ce résultat par des repères sur les vis.

2°) il faut peu de graisse sur le court-circuit rodé pour que des bourrelets ne se forment pas le long des parois du guide, ce qui collerait le gel et ce qui pourrait aussi obstruer la fenêtre de remplissage du fond du disque, mais il en faut cependant assez pour éviter les fuites lors des rotations; aussi, nous graissons suffisamment le disque avant de monter la cellule et nous le faisons pivoter plusieurs fois de suite pour ensuite le démonter et essuyer soigneusement les excès de graisse; nous répétons cette opération plusieurs fois si nécessaire et nous vérifions par transparence au travers de la fenêtre en mica, que aucun excès de graisse ne reste sur le fond de la cellule, en faisant pivoter la fenêtre de remplissage qui décrit tout le fond du guide, nous ne montons la cellule qu'une fois cette opération jugée satisfaisante.

Chapitre III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Etude de l'Adsorption :

Le phénomène d'adsorption de gaz découvert il y a plus d'un siècle, a été jusqu'à ces derniers temps étudié principalement par voie thermodynamique: mesure des pressions d'équilibre ou chaleurs d'adsorption en fonction de la quantité de gaz adsorbé qui donnent une courbe dite "isotherme d'adsorption". Ces courbes obtenues se classent en plusieurs catégories suivant leurs formes et l'une des plus fréquentes est la forme en S qui est celle du système silicagel ammoniac.

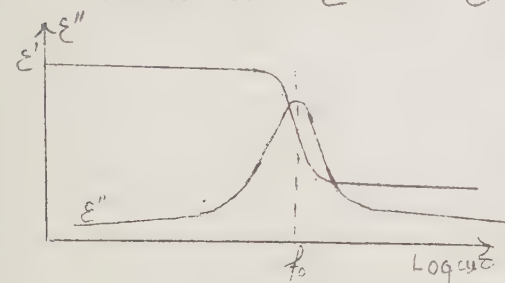
Après de nombreux essais infructueux d'explication d'ensemble du phénomène de l'adsorption, tendant à mettre des isothermes en équation, Brunauer - Emmett et Teller (I) ont réussi, à partir de la théorie mono-moléculaire de Langmuir (II), à faire la synthèse mathématique de ces cinq types d'isothermes et à calculer, à partir d'une transformée linéaire, le volume de gaz nécessaire pour recouvrir le corps adsorbant d'une couche dite monomoléculaire, permettant d'en définir ainsi sa "surface".

A côté de ces méthodes classiques d'étude de l'adsorption, d'autres auteurs (III)(IV)..(X) ont repris le problème d'une manière toute différente en étudiant la variation de capacité ou de constante diélectrique de corps adsorbants en fonction de la quantité de gaz adsorbé.

Mais, dans ce cas, le problème se pose d'une manière différente suivant que le gaz adsorbé est polaire ou non. Le premier cas correspond fréquemment à une adsorption du type Debye (XI), et on est ainsi conduit à étudier soit ϵ' soit ϵ'' suivant la fréquence choisie. C'est ϵ'' qui

renseigne sur la position exacte de la bande, donc, c'est l'étude de la perte qui situera la fréquence de ces bandes.

Dans les autres cas, c'est ϵ' qui renseigne le plus sur l'adsorption car loin de bandes, ϵ'' devient extrêmement faible et presque inaccessible à la mesure.



C'est pourquoi, reprenant des travaux effectués au laboratoire de Chimie Théorique de Nancy (IX), ayant pour but l'étude de l'adsorption à 3,2 Mcs d'ammoniac sur gel de silice, nous avons poursuivi cette étude à 10.000 Mcs et 35.000 Mcs (XII) ce qui nous a permis de mettre en évidence des résultats que nous allons exposer et discuter dans la suite

de ce travail .

Note :

Précisons que nous traçons généralement des courbes ξ' et ξ'' fonctions du volume adsorbé par gramme de gel dégazé à la température considérée; ces volumes et toutes les mesures concernant les gaz sont ramenés à une pression de 760 mm de mercure et à la température de 25°C (T.P.S.). Les échelles pour ξ' sont généralement les mêmes sauf dans quelques cas (Butane, Gel B, dégazé 800°, etc...), par contre pour ξ'' , suivant sa variation, deux échelles sont employées allant du simple au double (sauf pour le Butane) mais nous nous sommes efforcé d'avoir les mêmes échelles lorsqu'il y a deux résultats à comparer. Le choix de ces échelles nous a été imposé pour nous trouver largement en-dessous de nos erreurs expérimentales que nous estimons de l'ordre de 1/100ème à 1/500ème suivant les manipulations et les calculs à considérer, la principale cause d'erreur étant liée dans les calculs effectifs, à l'interpolation des courbes de résolution de l'équation transcendante $Ce^{y^2} = kTe^{y^2}/Te^{y^2}$ que nous avons affiné en doublant le quadrillage des courbes de Von Hippel.

Etude Générale du Phénomène :

Nous avons tout d'abord étudié l'allure générale des isothermes d'adsorption d'ammoniac, gaz polaire, sur gel de silice dégazé à 200° et nous avons porté ξ' et ξ'' en fonction de la quantité de gaz adsorbé par grammes. Nous étions, au début, obligé de remplir la cellule de mesure à l'air, n'ayant pas encore mis au point un système de remplissage sous vide et nous avons obtenu les courbes 1 et 2 qui montrent une décroissance de ξ' et ξ'' au début de l'adsorption et c'est ce phénomène assez inattendu qui retiendra toute notre attention par la suite. Nous retrouvons bien les discontinuités signalées par Kurbatov, Khodadadi et Bastick (XIII) vers 40 cc/g et 70 cc/g pour un gel identique dégazé à la même température; notons cependant, sans conclure, que les changements de pente lors de ces discontinuités, ne concordent pas avec les auteurs cités ci-dessus. Nous avons pris un autre type de gel (Gel B - Thèse Khodadadi), de structure différente, dégazé à 200°, rempli à l'air et nous avons obtenu les courbes 3 et 4 qui présentent toujours la même décroissance au début et les mêmes discontinuités, mais l'échelle suivant ξ' est différente pour ξ' , sa variation étant beaucoup plus rapide. Ces expériences ont été reprises avec le même gel à des fréquences différentes entre 8.200 et 10.350 Mcs., à l'aide de Klystrons 2K25 et QK4I4 et avec des cellules de longueurs différentes: 2 cm, 2,5 , 2,75 , 3,25 , 3,5 cm.

courbes n° I - 2 - 3 - 4

Température de dégazage du gel : 200°

Température d'adsorption : 22°

Gaz adsorbé : NH_3

Fréquence : 8.350 Mcs.

Longueur de la cellule : 2 cm

courbes 1 et 2 : gel C

courbes 3 et 4 : gel B

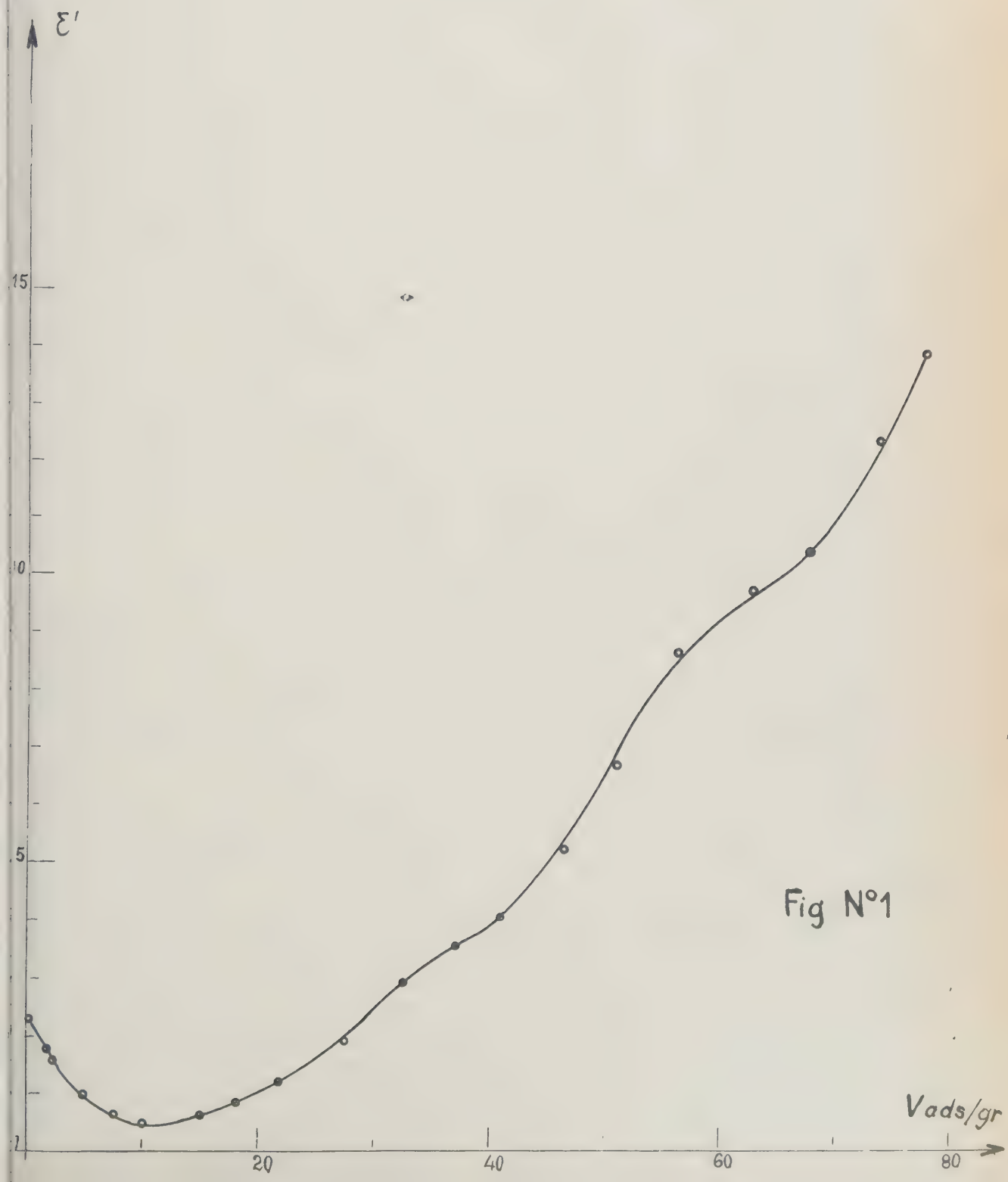
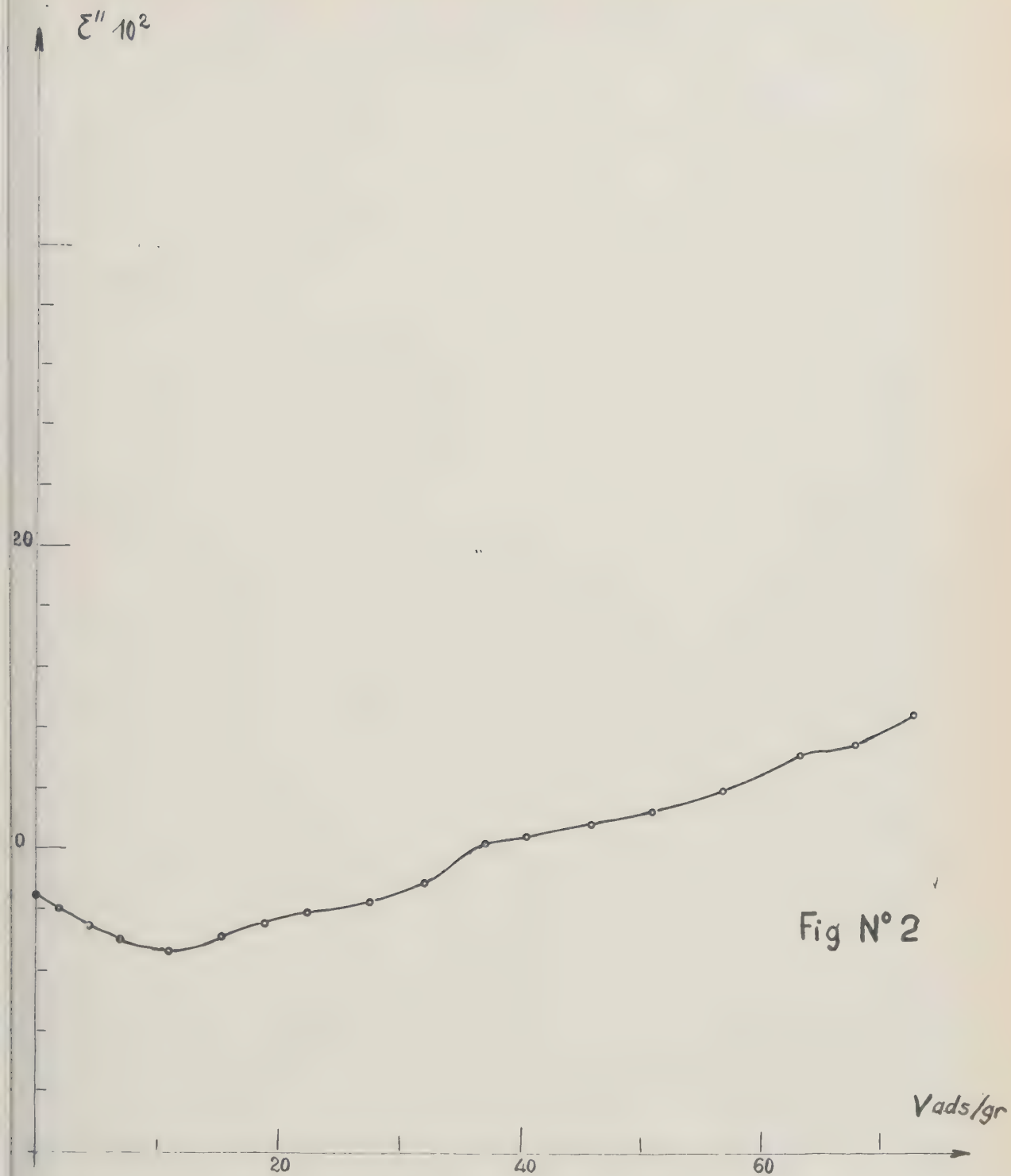


Fig N°1



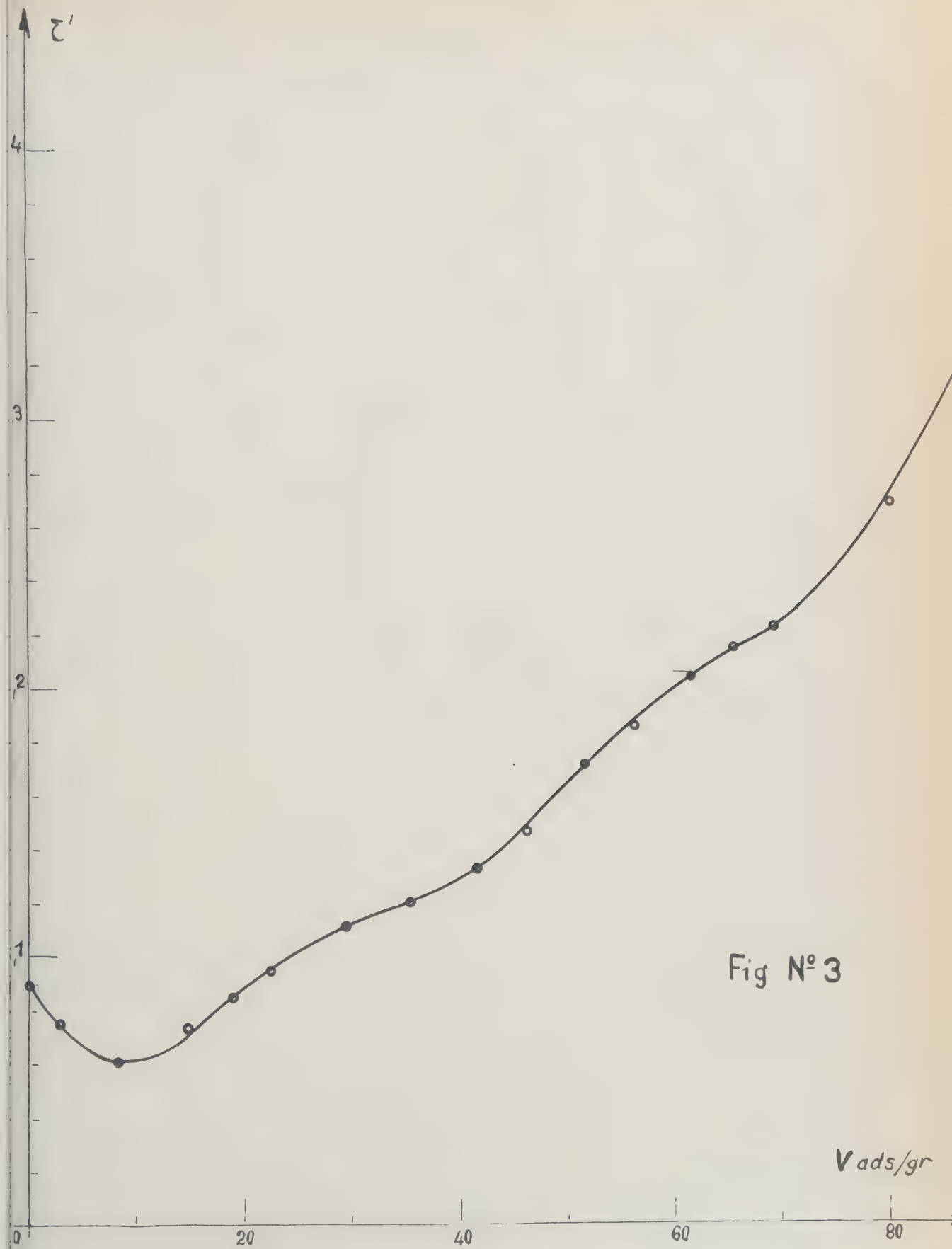


Fig N° 3

V_{ads}/gr

(pour être voisine de $\lambda g/4$) mais le phénomène est resté identique à lui-même une faible variation de fréquence n'entraînant pas de modifications sensibles.

Définissons les principales caractéristiques des gels employés:

Nous avons étudié trois sortes de gel quoique ce ne soit pas le but de ce travail mais nous devons nous rendre compte de l'influence de la structure du gel sur la décroissance initiale de ξ' et ξ'' .

La majeure partie de cette étude a été faite à l'aide de gel de type C (que nous nommons ainsi parce que ce gel est analogue à celui employé par Khodadadi dans sa thèse et qu'il le nomme ainsi). Sauf deux expériences, l'une avec du gel A: macroporeux, l'autre avec du gel B de Khodadadi, nous ne disposions pas d'autre gel ni de quantité suffisante de gel B pour faire d'autres manipulations.

Gel A : Macroporeux

	densité appar.	OH ₂ %	Aire m ² /g.	diam. moyen des pores	Vol. tot. des pores en cm ³ /g
deg. 200°	0.45	3,5	415	10 à 45 Å Ø moy. 20 Å	0,759

Gel B : Microporeux

	densité appar.	OH ₂ %	Aire m ² /g.	diam. moyen des pores	Vol. tot. des pores en cm ³ /g.
deg. 200°	0.65	5,1	720	< 20 Å	0,430

Gel C : Microporeux

	densité appar.	OH ₂ %	Aire m ² /g.	diam. moyen des pores	Vol. tot. des pores en cm ³ /g.
deg. 200°	0.66	4,8	680	< 20 Å	0,395
deg. 400°	0,68	3,5	650	< 20 Å	
deg. 800°	0,74	0,40	440	< 20 Å	

Ces données sont extraites des travaux de J. Bastick (XIII) et G. Khodadadi (IX). Nous n'avons nous-mêmes fait que des mesures de surface à l'aide d'adsorption de butane, les résultats sont approximativement équivalents à ceux-ci.

Les mesures étaient faites à une température d'adsorption de 22°, l'équilibre entre les mesures est assez long à atteindre: entre 3 et 6 heures suivant les points et une manipulation dure entre cinq et huit jours; il faut alors prendre soin de maintenir la fréquence d'oscillation du klystron constante, ce que nous vérifions en régime permanent à l'aide d'un coupleur directif et d'un ondemètre toujours en résonance dans le bras dérivé qui est suffisamment atténué (>25 db) pour ne pas influencer la ligne principale.

Nous avons alors pensé étudier le début de l'adsorption d'abord en fonction de la température de dégazage du gel, ensuite en fonction de la température d'adsorption, ceci, toujours pour remplissage à l'air.

Etude de la décroissance de la permittivité en fonction de la température de dégazage du gel:

Les courbes 5 et 6 rassemblent les résultats de ces expériences. Nous remarquons que la valeur initiale de ϵ' ne varie pas beaucoup en fonction de la température de dégazage mais, par contre, la valeur absolue de la décroissance augmente quand la température de dégazage diminue et la position du minimum, dans ce cas, se déplace vers des quantités croissantes de gaz adsorbé, ce qui semble bien montrer que le minimum est lié à la présence et à la quantité d'OH que contient le gel.

Courbes N° 5

Température de dégazage: voir les courbes
Température d'adsorption : 21°
Nature du remplissage: à l'air
Gaz adsorbé : NH_3
Fréquence : 8.795 Mcs.
Longueur de la cellule : 2,75 cm

degré hygrométrique lors du remplissage

(150°)	34
(200°)	40
(250°)	42
(300°)	30

perte de poids durant le dégazage (en gramme)

(150°)	7,02 %
(200°)	8,3 %
(250°)	8,6 %
(300°)	8,97 %

- dég 150°
- △ dég 200°
- × dég 250°
- dég 300°

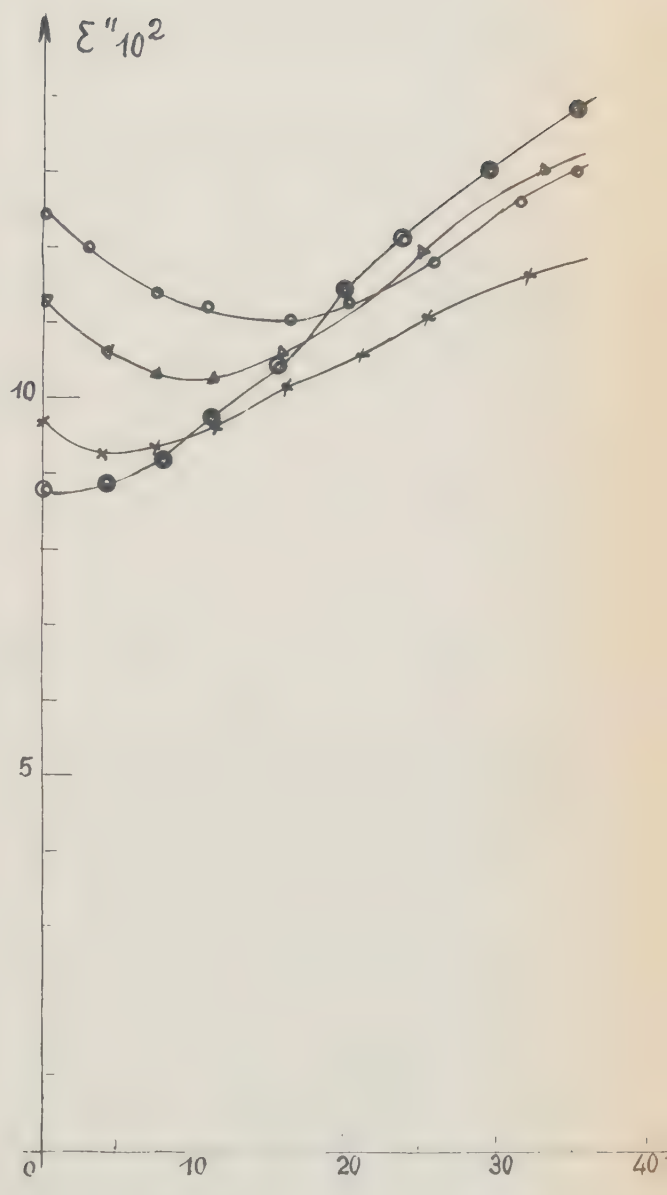
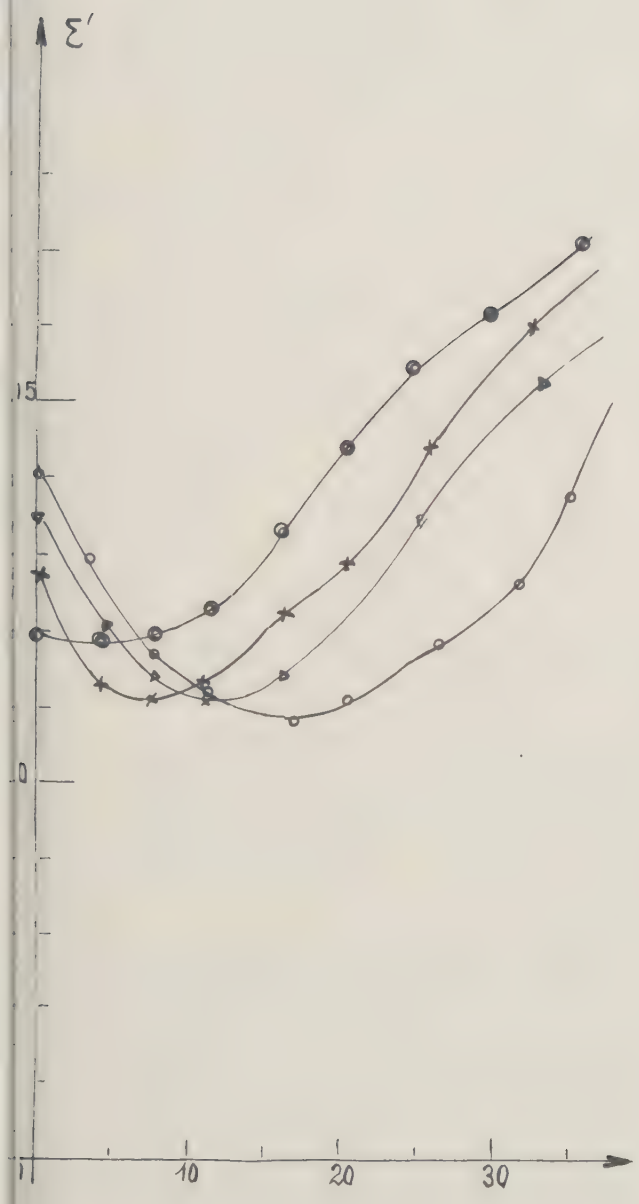


Fig N° 5

Nous remarquons que pour une température de dégazage de 300°, le creux disparaît presque pour faire place à un palier où ξ' reste pratiquement constant. Nous rapprocherons ces courbes de celles obtenues dans les mêmes conditions, à part le remplissage effectué cette fois sous vide parce que, dans ce cas, la différence entre les valeurs initiales et les valeurs absolues de la décroissance devient beaucoup plus importante, mais nous étudierons ce cas ultérieurement. Nous noterons en outre, que la pente de ξ'' croît d'autant plus rapidement que le gel est dégazé à plus haute température.

Considérons dans un tableau, le pourcentage de décroissance ($\frac{\Delta \xi}{\xi} \times 100$) et la position des minima.

T dégazage	décroiss.en % ξ'	décroiss.en % ξ''	Position minim. ξ'	Position minim. ξ''	Diminution poids au dégazage
150°	1,5	12	16,5 cc/gr.	16,5 cc/gr.	7,02%
200°	1,2	8	11,5	11,5	8,3 %
250°	0,85	4,25	7,5	7,5	8,6 %
300°	0,1	0	3 - 4	0	8,97%

Nous constatons alors que le minimum de ξ' intervient pour la même quantité de gaz adsorbé que le minimum de ξ'' .

ξ' décroît assez peu en pourcentage, ce qui n'est pas le cas pour ξ'' qui varie plus considérablement, ce qui semble normal puisque la présence d'un nombre variable d'OH de constitution influe d'autant plus sur la perte qu'il semble que nous soyons au bord d'une bande d'absorption électrique.

Nous avons ensuite dégazé du gel à 880 et nous avons rempli la cellule toujours à l'air, pour ensuite adsorber de l'ammoniac dessus; nous obtenons ainsi les courbes 6 où nous notons la faible valeur de départ de ξ' et ξ'' et la disparition complète de la décroissance à l'origine pour, au contraire, faire place à une montée brusque de ξ' et ξ'' , la pente des courbes étant assez élevée; nous retrouvons la discontinuité signalée (IX), vers 17 cc/gr. avec un palier très net suivi d'une remontée presque parallèle à la droite de départ, ce qui ne concorde pas avec les autres travaux faits à fréquence plus basse. Le chauffage à 880° réduit la surface du gel plus de 30% et élimine presque toute l'eau et les OH de constitution, ce qui indique que l'adsorption, dans ce cas, reprend son caractère normal de croissance en fonction de la quantité de gaz adsorbé.

Nous avons aussi dégazé du gel à 450° et après remplissage à l'air, nous avons adsorbé de l'ammoniac; c'est ce que montrent les courbes 7, la surface n'est presque pas modifiée (moins de 5%) par rapport au gel dégazé à 200°, ce qui montre qu'elle n'a pas d'importance pour la décroissance car ici la montée de ξ' est brusque et nette, présentant un début rectiligne; la courbe de ξ'' monte moins rapidement mais croît cependant nettement au départ. Nous remarquons, en outre, une discontinuité vers 30 cc/g. de même type que celle du gel dégazé à 800° et qui se situe entre celles des gels dégazés à 200° et 800°. Il semble donc qu'il y ait une évolution continue entre l'allure des courbes pour des gels dégazés entre 800° et 400°, la pente restant à peu près constante, et le palier de discontinuité se déplaçant vers des quantités croissantes de gaz adsorbé quand la température de dégazage décroît. En outre, le peu d'OH résiduel montre que ξ'' devient très faible au départ et croît assez rapidement (quoique ξ'' soit multiplié par 10^2) en fonction des quantités de gaz adsorbés.

REMPLISSAGE SOUS VIDE

Allure générale :

Nous avons ensuite mis au point la technique de remplissage sous vide et nous avons repris le phénomène pour du gel dégazé à 180°, pour vérifier l'aspect de la décroissance et des discontinuités quand il n'y a plus aucun contact avec l'air après dégazage; nous avons ainsi obtenu les courbes 8 et 9 qui montrent que la valeur initiale de ξ' a crû de 5%, ξ'' restant du même ordre de grandeur quoique étant un peu plus faible; d'autre part, la décroissance initiale s'est considérablement approfondie puisque, en valeur absolue $\Delta \xi'$ a doublé, donnant une décroissance de 2,3 % pour ξ' et 21% pour ξ'' . De plus, nous remarquons que la position du minimum s'est déplacée vers des

Courbes N° 6

Température de dégazage: 880°
Température d'adsorption: 24°
Gaz adsorbé : NH_3
Fréquence : 8.350 Mcs
Longueur de la cellule: 3,5 cm

Courbes N° 7

Température de dégazage: 450°
Température d'adsorption: 26°
Gaz adsorbé : NH_3
Fréquence : 8.995 Mcs
Longueur de la cellule: 3 cm.

.../...

Σ'
2,2

2,1

2,0

3

Fig N° 6



quantités croissantes de gaz adsorbé (13 cc/g. au lieu de 11 cc/g. à l'air) et que ε' revient à sa valeur initiale à 35 cc/g. au lieu de 25 cc/g.

Les discontinuités subsistent pour ε' et ε'' vers 40 cc/g. et 70 cc/g. avec la même allure générale, la même concavité et les mêmes changements de pente ne coïncidant pas avec ceux signalés aux plus basses fréquences.

Remarque:

Le gel qui a servi dans les manipulations sous vide n'est pas rigoureusement le même que celui qui a servi dans les manipulations à l'air: si leurs caractéristiques concordent dans l'ensemble, l'un a plusieurs années d'existence (Khodadadi), l'autre est du gel frais, pilé immédiatement à son arrivée et conservé à l'abri de l'air, ce qui fait que pour les courbes 1, 2, 3 et 4, d'une part, et 8 et 9 d'autre part, la concordance n'est pas rigoureuse, d'où le dégazage à 180° du gel des courbes 8 et 9 au lieu de 200° des courbes 1 à 4, pour retomber sur une plus grande analogie.

Par contre, pour les courbes en fonction de la température de dégazage, remplies à l'air (5) et sous vide (10), le gel est rigoureusement le même, c'est pourquoi il faudra plutôt ramener l'étude comparative à ce cas.

Etude en fonction de la température de dégazage.

Nous avons alors étudié la variation de la décroissance de la permittivité en fonction de la température de dégazage du gel pour remplissage sous vide; les résultats représentent les courbes 10.

Elles font apparaître une large variation de la valeur initiale de ε' et ε'' à la différence des courbes (5) et une forte variation de $\Delta\varepsilon'$ et $\Delta\varepsilon''$ beaucoup plus importante que pour le rem-

Courbes N° 8 et 9

Température de dégazage : 180°

Température d'adsorption: 22°

Gaz adsorbé : NH_3

Fréquence : 10.350 Mcs

Longueur de la cellule: 3,5 cm

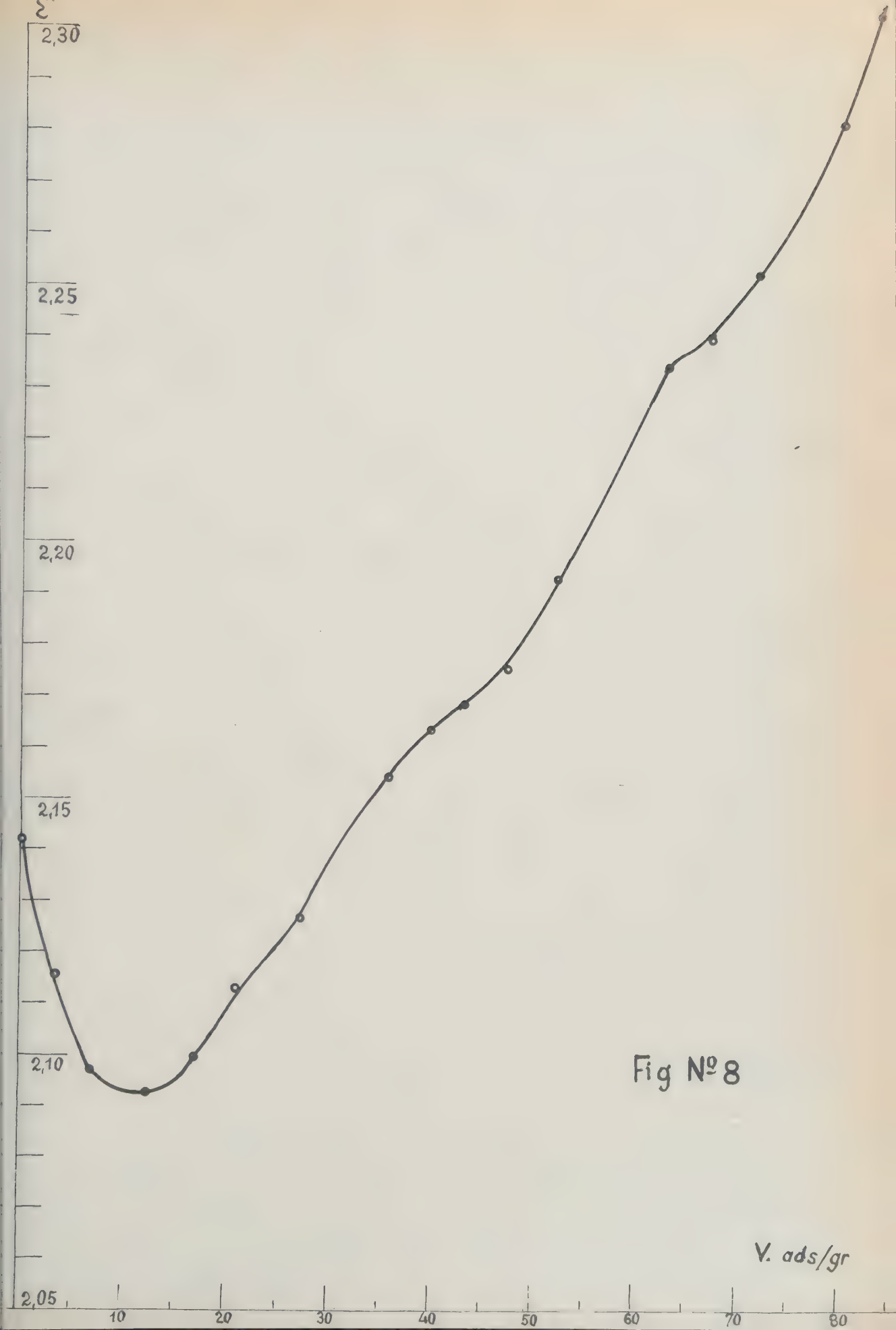
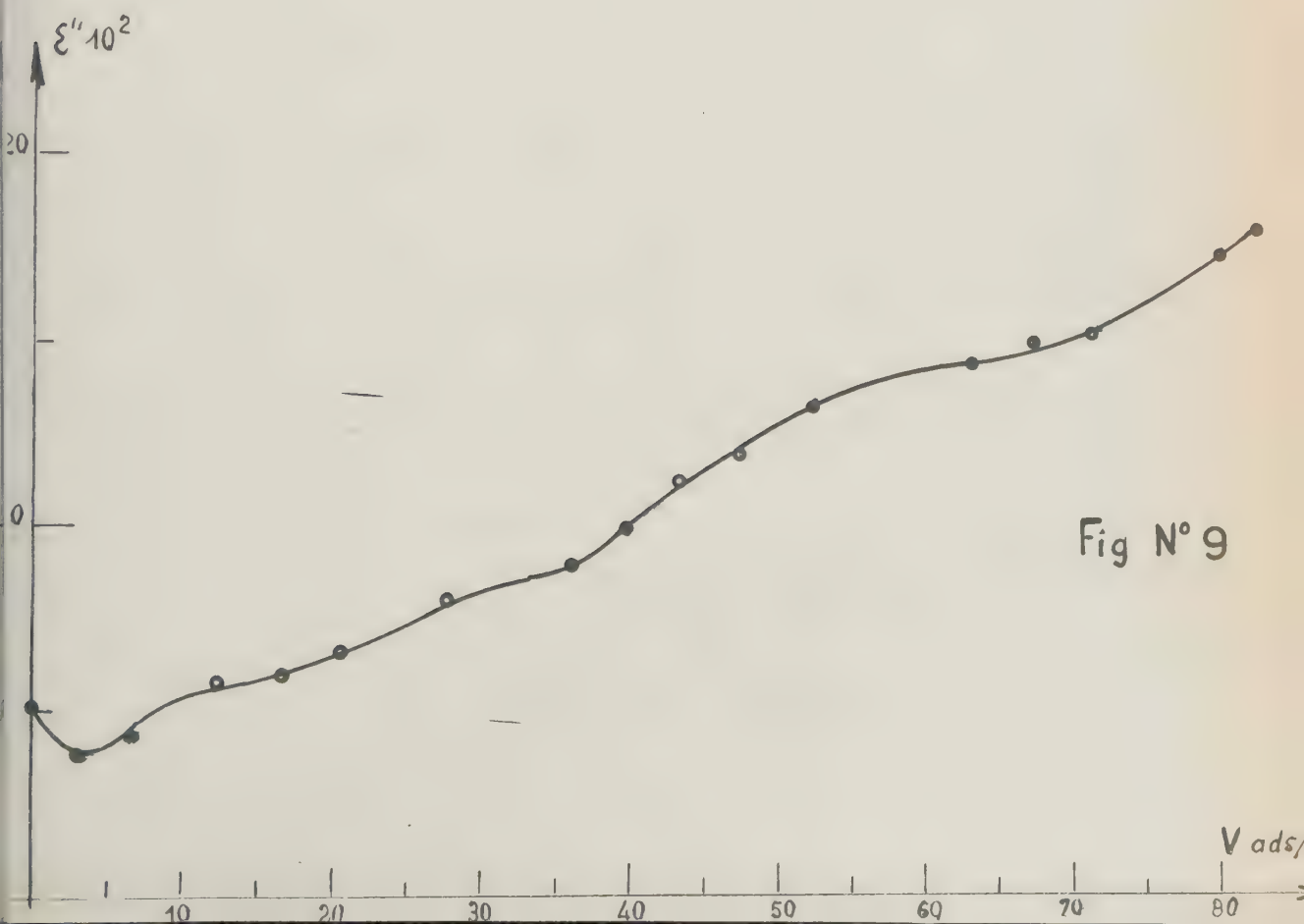
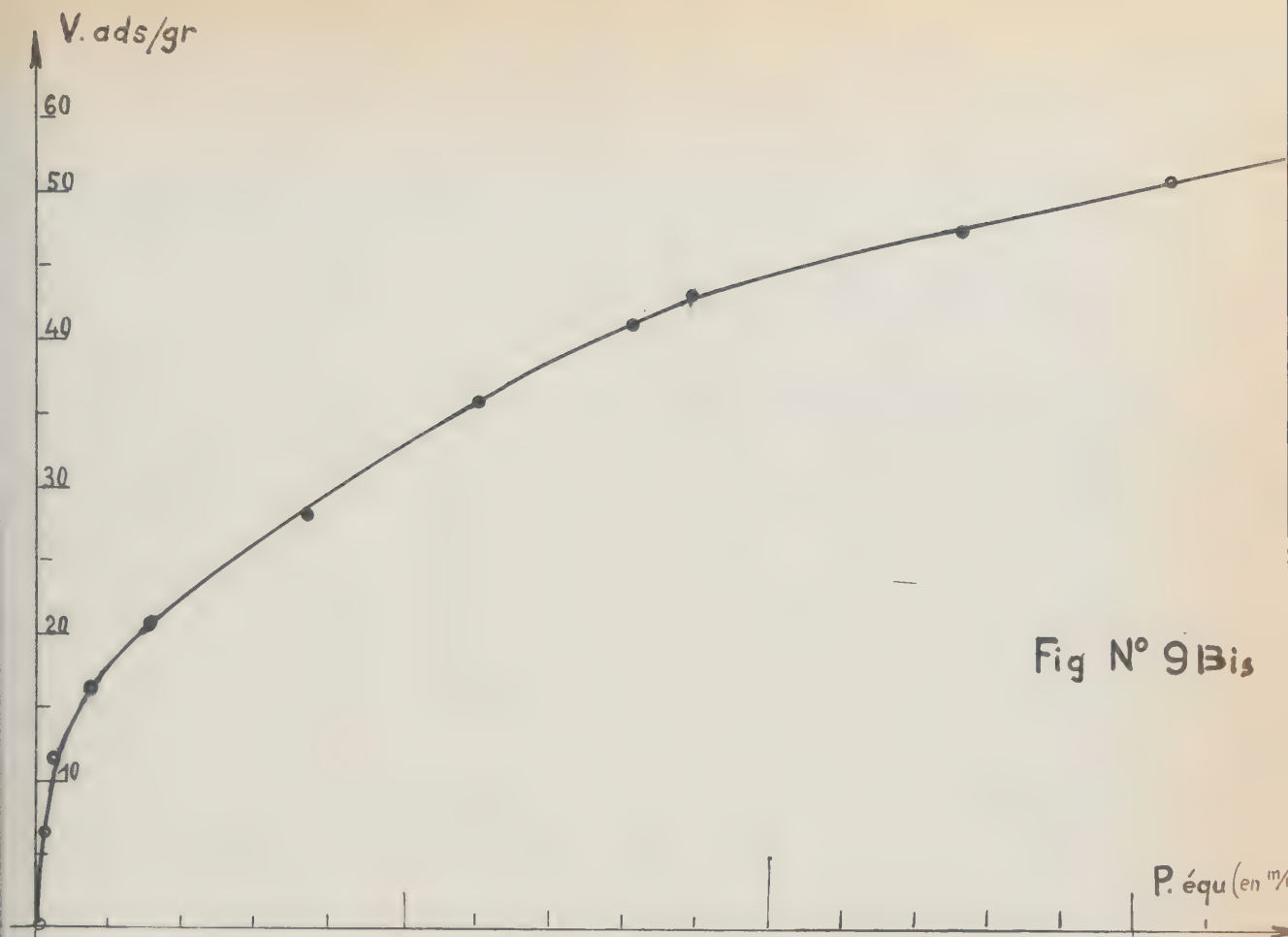


Fig № 8

V. ads/gr



plissage à l'air.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

T dégazage	décroiss. en %		Position minim.	Position min.	Diminution poids au dégazage.
	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	
160°	2,7	20	22,5	I9	7,2 %
200°	I,7	I5	I4	II	8,25 %
300°	0,77	0	8	0	9 %
400°	0	0	0	0	IO %

Si nous le rapprochons de celui relatif au remplissage à l'air, nous faisons les remarques suivantes:

ϵ' décroît beaucoup plus quand la température de dégazage est plus faible, c'est-à-dire quand il reste plus d'OH de constitution (près du double à 160°) et pour un dégazage de 300°. ϵ' décroît encore de 0,77 % quand le gel est rempli sous vide alors que pratiquement il y a un palier dans l'autre cas.

D'autre part, la valeur initiale de ϵ' est toujours plus élevée quand on remplit sous vide, quoique lorsque l'on adsorbe de la vapeur d'eau sur le gel, cela ne fasse pas décroître la permittivité (voir plus loin).

La position du minimum est toujours déplacée vers des quantités croissantes de gaz adsorbé et elle ne coïncide plus, comme dans l'autre cas, avec la position du minimum de ϵ'' .

La valeur initiale (gel sans gaz adsorbé) n'est reprise que pour des quantités beaucoup plus grandes de gaz adsorbé.

Courbes N° IO

Température de dégazage: voir les courbes

Température d'adsorption: 21°

Gaz adsorbé: NH_3

Fréquence : 10.350 Mcs

Longueur de la cellule: 3,5 cm.



ϵ'' décroît lui aussi beaucoup plus (pratiquement le double) quand il y a une plus grande quantité d'OH de constitution.

Ce minimum de ϵ'' ne coïncide plus avec celui de ϵ' mais est légèrement décalé vers des quantités inférieures de gaz adsorbé.

La valeur initiale de ϵ'' est plus faible quand la température de dégazage croît pour être sensiblement la même pour 150° car, à ce moment, il y a 6% environ OH et le gel est certainement moins avide de prendre l'eau atmosphérique.

La valeur initiale est reprise pour des quantités un peu plus grandes que dans le remplissage à l'air mais de manière moins décisive que pour ϵ' .

Les pentes, lors de la croissance de la constante diélectrique, sont sensiblement les mêmes quoique il apparaisse une discontinuité vers 30 cc/g. pour ϵ' relative au gel dégazé à 160°, qui existe dans l'autre cas mais qui disparaît pour du gel chauffé à 200° et rempli à l'air et qui subsiste ici.

Remarquons encore que pour du gel dégazé à 400° et à 800°, les pentes sont sensiblement les mêmes, confirmant l'évolution normale de la variation de la permittivité en fonction du dégazage à partir de 400°.

Dégazage à 800°.

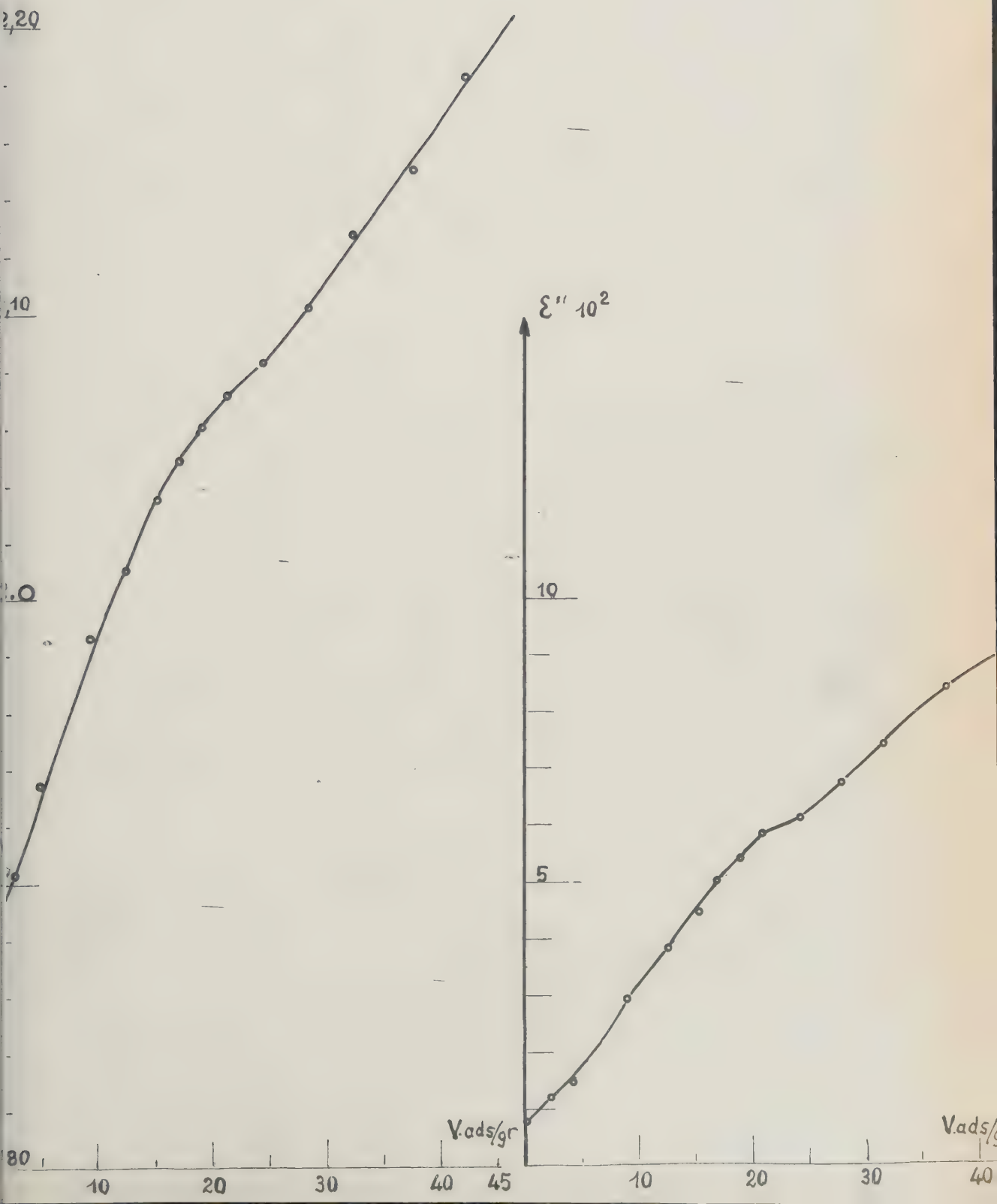
Nous avons étudié le gel dégazé à 800° et rempli sous vide et les courbes N° 11 nous montrent cette variation que nous rapprocherons des courbes N° 6. Elles ont la même allure générale, sensiblement la même pente et la même valeur initiale (1,88 - 1,89), la légère différence s'expliquent par variation de température: les courbes 6 étant relatives à du gel traité à 880° et les courbes 11 pour du gel traité à 800° ; nous remarquons alors que ϵ'' est le même aux erreurs d'expérience près. La discontinuité est plus accentuée à 880°.

Courbes N° II

Température de dégazage: 800°
Température d'adsorption : 21°
Gaz adsorbé : NH_3
Fréquence : 10.351 Mcs
Longueur de la cellule: 3,5 cm

./...

Fig N° 11



et a lieu pour une quantité de gaz un peu inférieure (16 cc/g. au lieu de 20 cc/g. ici), ce qui est tout à fait normal si l'on extrapole les résultats relatifs à la comparaison des gels traités à 400° et 800°. Il semble donc que le remplissage à l'air ou sous vide, n'affecte plus un gel traité à ces températures élevées, quoique des essais de réhydratation devraient être tentés pour affirmer cette hypothèse, ce que nous n'avons pas fait et il faut noter que le gel n'est que quelques minutes à l'air lors du remplissage correspondant au cas de la figure 6, ce qui n'indique pas que si on le mettait plus longuement au contact de l'atmosphère, il ne réagirait pas, bien au contraire, mais la vitesse de réaction est beaucoup plus lente, le produit étant devenu plus inerte; il aurait effectivement été intéressant de réadsorber de l'eau pour voir alors si on pourrait faire décroître de nouveau la permittivité par envoi d'ammoniac, comme dans le cas du chlorure de méthyle (voir après) mais nous n'avons pas eu le temps de faire ces expériences.

ADSORPTION DE BUTANE

Pour vérifier la nature de la décroissance, nous avons alors adsorbé du butane, gaz non polaire, dans une série de 4 manipulations, sur le même gel traité dans les mêmes conditions à 200° et nous avons alors remarqué (fig. I2 et I3) que la décroissance a complètement disparu pour, au contraire, faire place à une brutale augmentation de ϵ' ce qui nécessite une nouvelle échelle; et une remarquable constance de ϵ'' seulement accidenté d'une cassure vers 40 cc/g.

Les pressions d'équilibre sont beaucoup plus élevées ici que dans le cas de l'ammoniac et la verrerie est graissée avec une composition à base de silicone qui rend l'adsorption de butane négligeable et, en tout cas, bien inférieure aux erreurs expérimentales. La nature des forces de liaison, lors de cette adsorption, est très certainement différente du cas de l'ammoniac (pressions plus élevées, désorption très aisée, variation de la pression d'équilibre avec la température, ce qui exige une climatisation rigoureuse) ce que laisse d'ailleurs prévoir la non polarité du butane.

Courbes N° I2 et I3

Température de dégazage : 200°
Température d'adsorption : 21°
Gaz adsorbé : C_4H_{10}
Fréquence : 10.350 Mcs
Longueur de la cellule : 3,5 cm

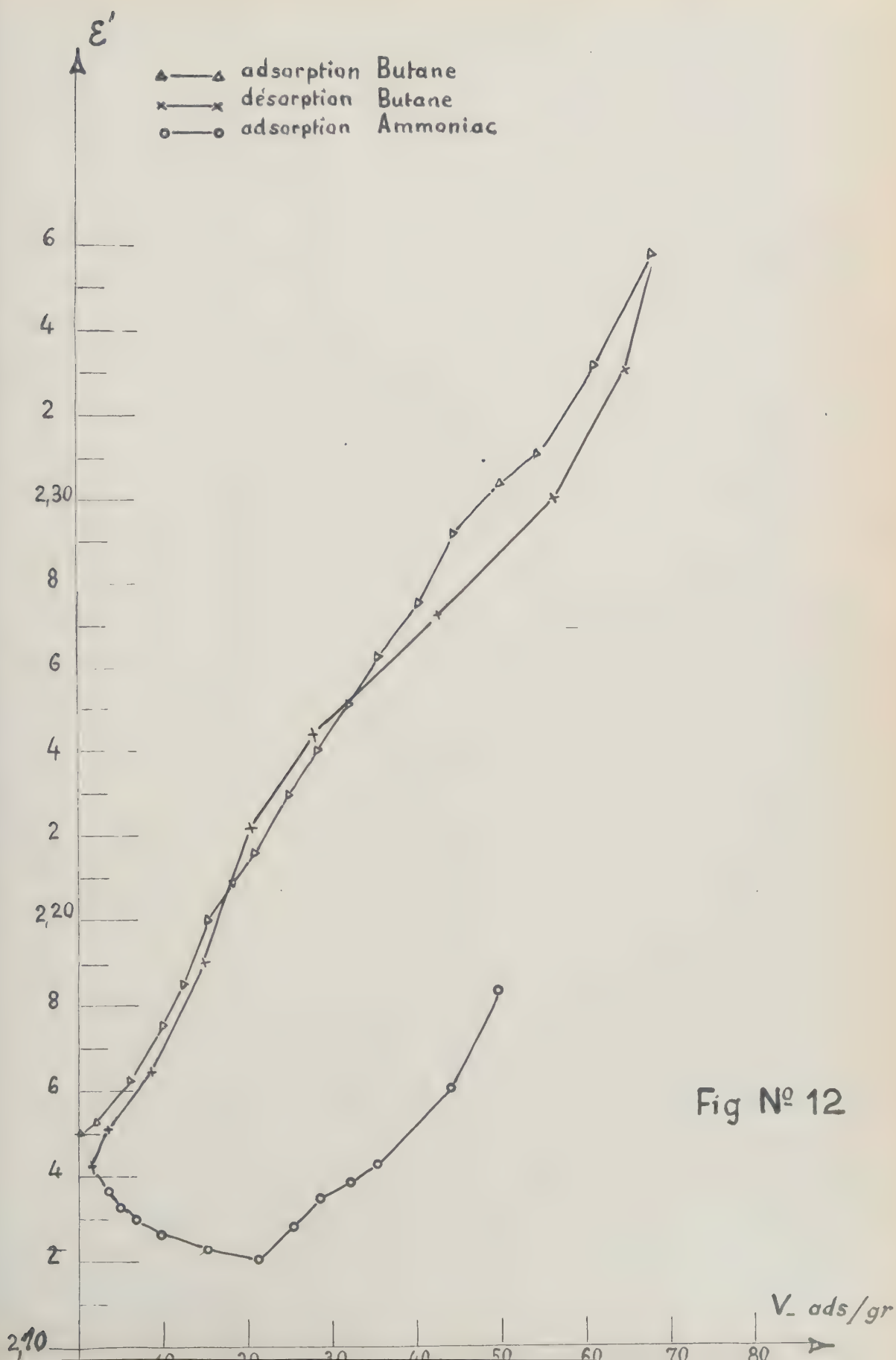
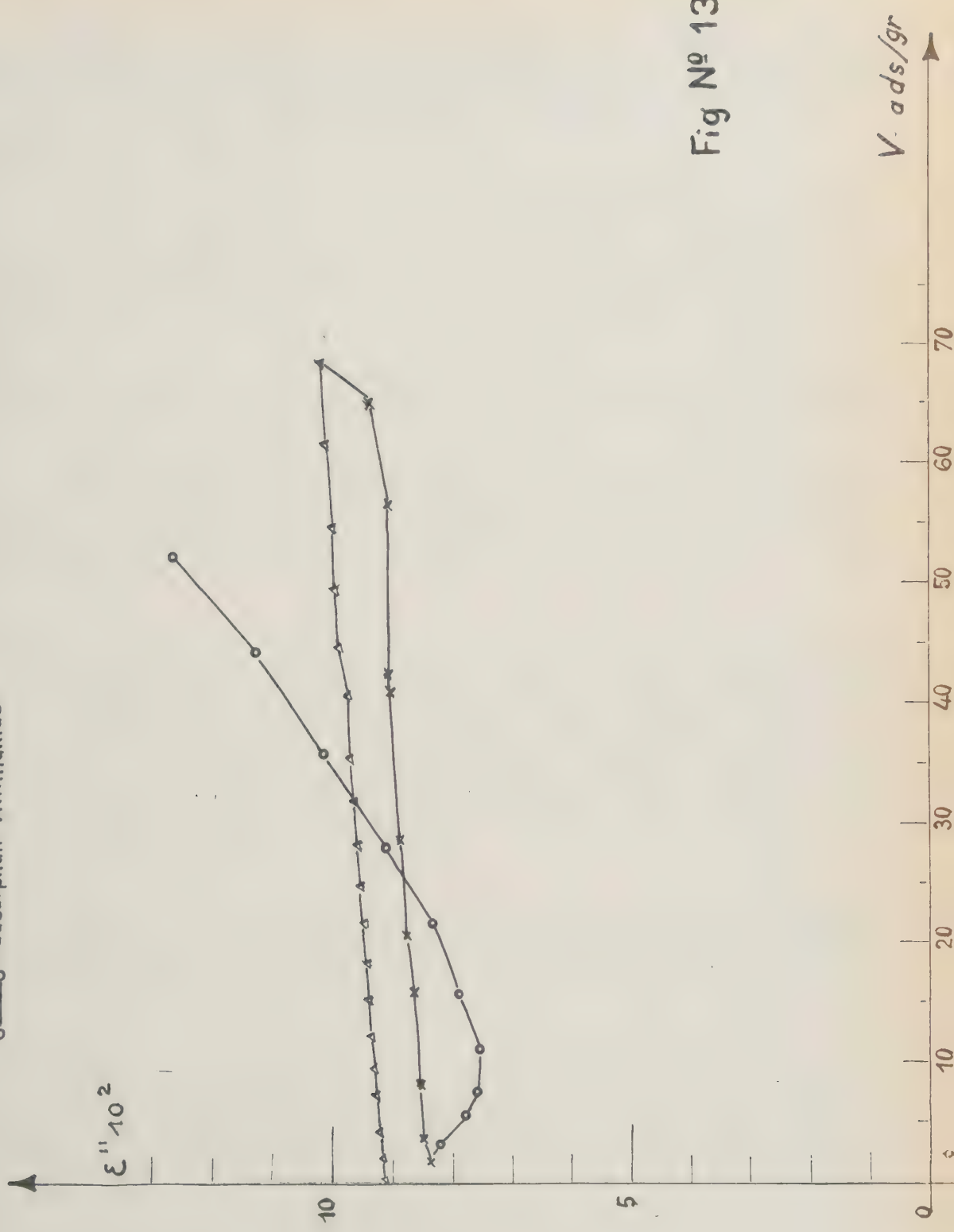


Fig N° 12

Δ — Δ adsorption Butane
 $\times$ — $\times$ désorption Butane
 $\circ$ — $\circ$ adsorption Ammoniac

Fig N° 13



Remarquons que ξ' et ξ'' présentent toujours une discontinuité vers 45 cc/g. de gaz adsorbé, ce qui traduit une anomalie dans l'adsorption vers ces quantités adsorbées cependant assez éloignées de la saturation monomoléculaire calculée par la méthode B.E.T. (environ le quart de la surface recouverte).

Après avoir atteint 68,4 cc/g., nous avons désorbé le butane, ce qu'indique la deuxième courbe des figures I2 et I3. Nous remarquons, au début, une grande facilité de départ du gaz jusque vers 32 cc/g., après, la désorption est encore aisée quoique plus longue à obtenir; nous avons été jusqu'à 2 cc/g. résiduels après pompage et piégeage 6 heures environ.

Nous voyons que ξ'' est toujours inférieur lors de la désorption, ce qui pourrait indiquer que nous enlevons quelques OH avec le butane.

ξ' est d'abord inférieur puis supérieur vers 32 cc/g. et ensuite, inférieur mais très peu, pour aboutir finalement à une valeur inférieure à celle de départ. Arrivé à 2 cc/g. résiduels de butane, nous avons alors envoyé de l'ammoniac et la décroissance s'est de nouveau manifestée avec quelques différences toutefois:

ξ' :

la décroissance n'est que de 0,94% au lieu de 1,7% dans les autres cas, mais le minimum s'est déplacé vers des quantités plus grandes de gaz adsorbé: 21 cc/g au lieu de 14, ce qui semblerait confirmer l'hypothèse de l'existence de plusieurs sortes de sites dont certains, beaucoup plus actifs, ne se désorbent pas (d'où les 2% résiduels de butane) et fixent plus de molécules en pouvant agir par influence sur leur voisinage et, comme ici, ils ont déjà fixé du butane, leur influence ne se fait plus sentir, d'où la décroissance translatée vers une plus grande quantité de gaz adsorbée.

La discontinuité s'est déplacée de 40 vers 30 cc/g. et la croissante est un peu plus forte que dans le cas de gel n'ayant pas été adsorbé; la valeur initiale est reprise vers 35 cc/g. sensiblement pareille que dans les autres cas.

ξ'' :

Il décroît de 21% au lieu de 14%, ce qui confirme la même hypothèse; la décroissance étant alors équivalente à celle du gel dégazé à 160°, ce qui semblerait indiquer que les sites les plus actifs ayant fixé du butane, ont débloquent des OH qui contribueraient de nouveau à la décroissance.

La position du minimum est inchangée: 11 cc/g. ξ'' croît un peu plus rapidement, lui aussi, que dans le cas normal.

./...

Cette expérience est très intéressante et nous reviendrons dessus dans la discussion des résultats expérimentaux.

Expériences en fonction de la température.

Ces expériences sont très délicates à réaliser parce que il est difficile de refroidir une section de guide en le laissant horizontal; nous avons rejeté d'emblée la solution qui consiste à mettre un coude et à plonger la cellule dans un DEWAR, parce que la présence du coude modifie profondément le régime stationnaire en introduisant une réflexion parasite d'une part, et que, d'autre part, la cellule est très loin de la ligne de mesure, ce qui fait que l'erreur relative devient considérable, quelles que soient les méthodes employées, y compris celle avec coupleur unidirectif permettant de travailler à puissance réfléchie constante.

Nous n'avons pas pu non plus remplir sous vide pour ensuite refroidir, n'ayant pas eu le temps de faire réaliser une cellule convenable, ce qui demande un travail mécanique considérable et une technique de remplissage très délicate, la rotation autour des rodages en verre trirectangulaires devenant très difficile.

Nous avons fait une série de cinq expériences dont deux seulement ont été menées jusqu'au bout; des fuites se produisent en cours de refroidissement dans les autres cas. Nous exposons ici la dernière et la meilleure expérience de cette série, l'autre ne correspondant qu'à un minimum de température de -50°C alors que celle-ci a été faite jusqu'à -63°C .

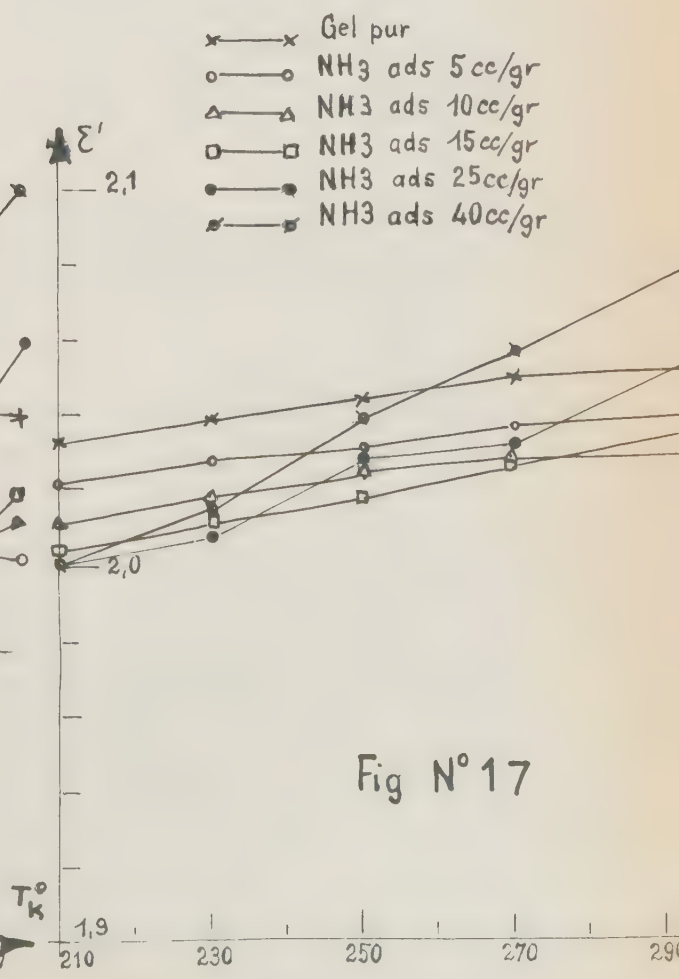
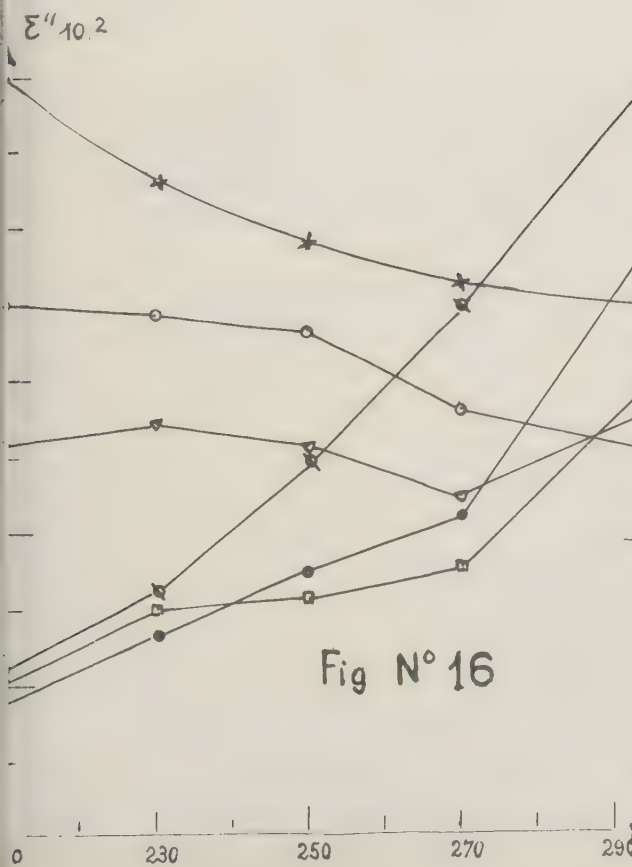
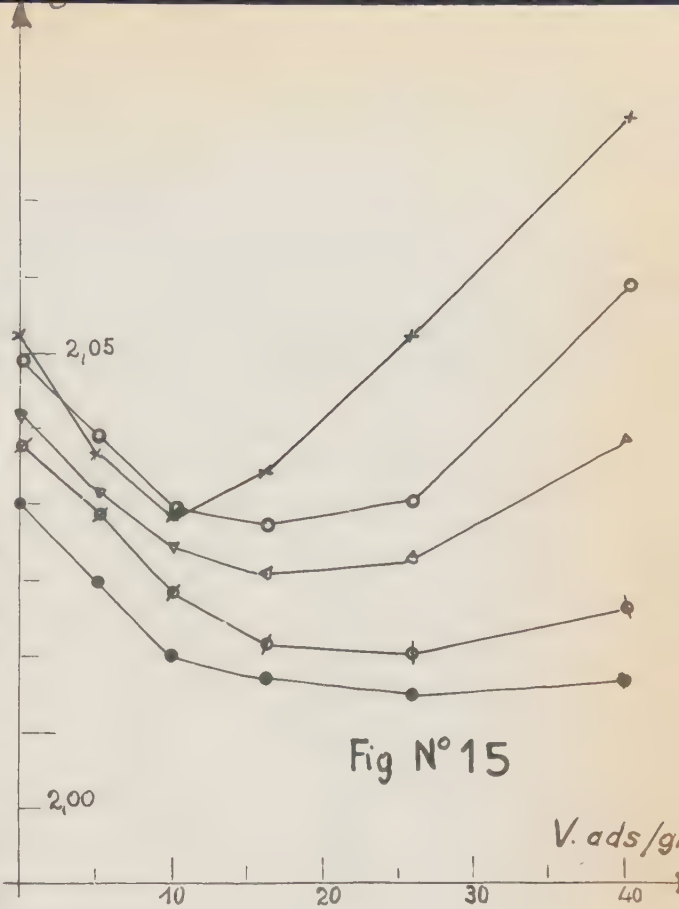
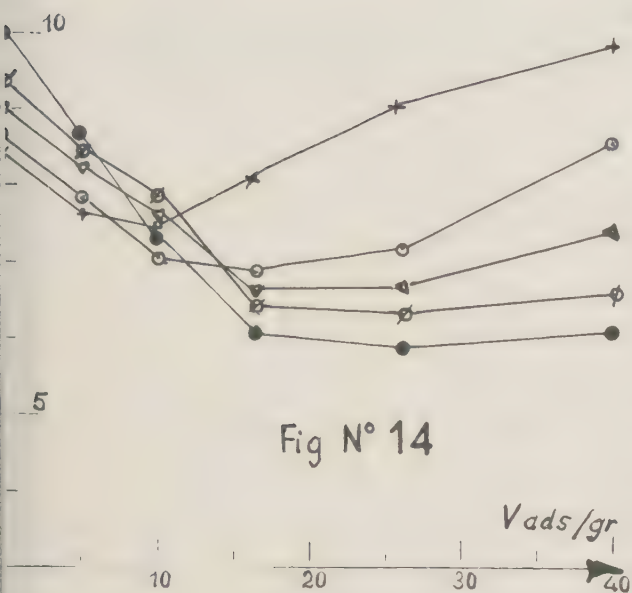
Résultats.

Nous avons tracé deux sortes de courbes, d'une part les courbes classiques (ξ' , ξ'') = $f(V \text{ ads./gr.})$ que représentent les figures I4 et I5, d'autre part les courbes (ξ' , ξ'') = $f(T)$; (T = température absolue), pour essayer de mettre en évidence une bande d'absorption type Debye.

Remarquons que ces courbes sont tracées avec des segments de droite pour ne pas influencer involontairement les concavités, car, par exemple, entre 20 et 40 cc/g., nous savons, par les autres expériences, qu'il existe un changement de concavité mais comme ici, nos points sont trop éloignés, nos expériences ne les mettent pas en évidence.

Nous allons examiner ici les courbes I4 et I5, réservant les courbes I6 et I7 pour la discussion des résultats (Nous les reprodui-

- ×—× ads à 22°
- ads à -3°
- △—△ ads à -23°
- ◐—◐ ads à -43°
- ads à -63°



sons ici pour les commodités de réalisation).

Une remarque générale est que la décroissance augmente quand la température diminue; résumons ces faits dans un tableau exprimant les diminutions relatives de ε' et ε'' :

T	diminut. ε' en %	diminut. ε'' en %
22	I,10	9,5
0	I,12	22,6
- 23	I,09	24,9
- 43	I,27	32
- 63	I,25	41

ε' :

La diminution relative de ε' présente une anomalie à - 23°; en effet, elle marque un recul en ce point; elle est en outre la plus élevée à -43°. Mais les variations ne sont tout de même pas très considérables, atteignant à peine la valeur correspondante du remplissage sous vide, vers - 43° alors qu'il n'en est pas de même pour ε'' .

La position du minimum se déplace vers des quantités croissantes de gaz adsorbé et la concavité diminue de plus en plus; il aurait été intéressant de savoir pour quelles quantités de gaz adsorbé ε' et ε'' reprendraient leur valeur initiale, mais il n'a pas été possible de conduire l'expérience plus avant.

La valeur initiale de ε' décroît avec la température, ce que traduit d'ailleurs la figure I7.

Courbes N° I4, I5, I6, I7.

Température de dégazage : 200°
 Température d'adsorption : variable
 Gaz adsorbé : NH_3
 Fréquence : 9.890 Mcs.
 Longueur de la cellule: 2,75 cm.

./..

ξ'' :

La diminution relative de ξ'' croît considérablement quand la température diminue puisqu'elle passe de 9,5 à 41% ne présentant aucune anomalie; elle devient plus du double de celle du gel dégazé à 150°, rempli sous vide.

Comme les autres remplissages à l'air, la position du minimum de ξ'' coïncide avec celle de ξ' et croît donc dans le même sens.

Les valeurs initiales de ξ'' croissent, quand la température décroît, à l'inverse de ξ' , c'est ce que traduit la figure I6 et nous discuterons ce résultat ultérieurement.

En conclusion, ces manipulations présentent un très grand intérêt pour l'étude du phénomène envisagé mais il y aurait intérêt à les reprendre en remplissant sous vide, d'une part, et en adsorbant de plus grandes quantités de gaz, d'autre part.

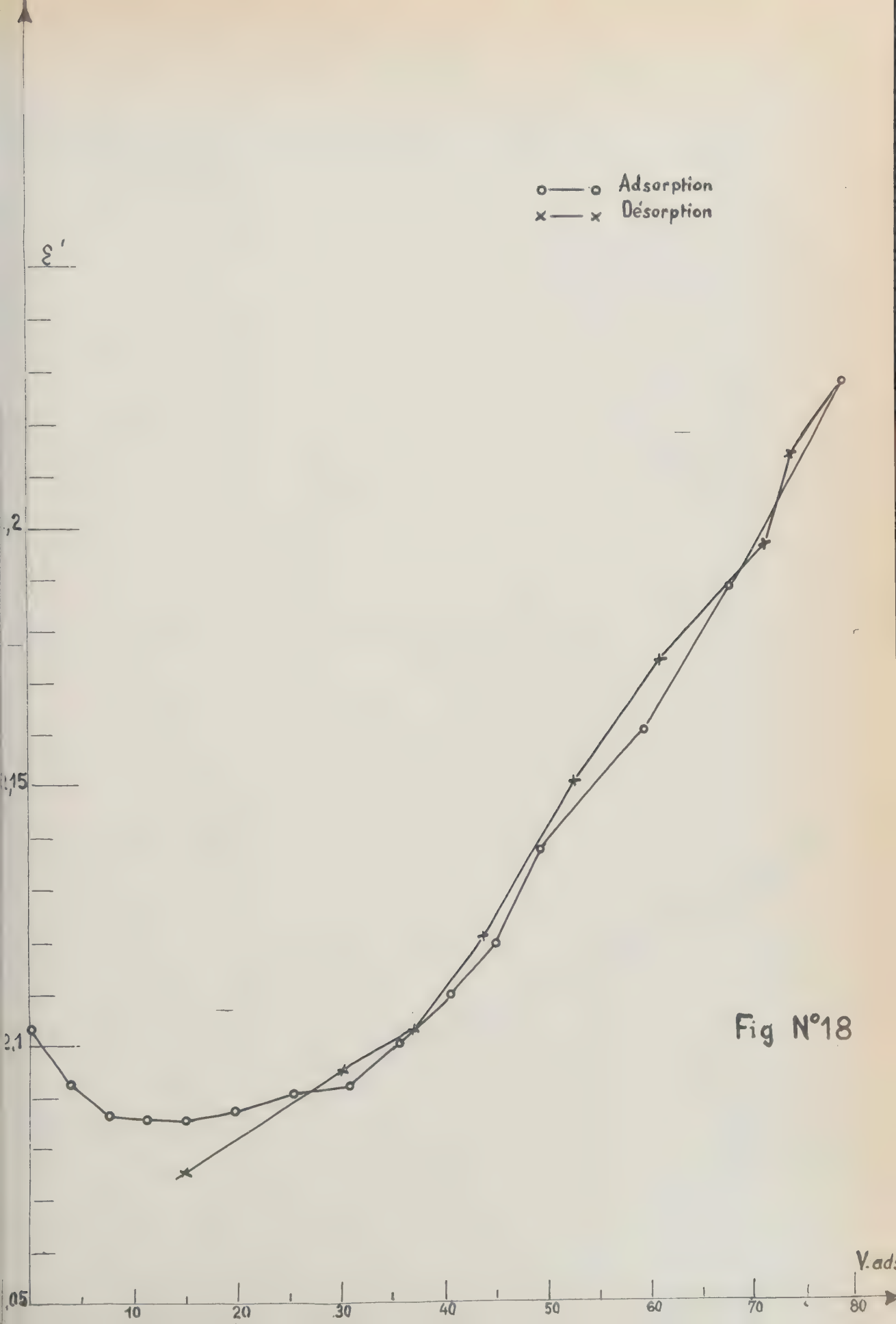
Adsorption d'ammoniac sur un gel de nature différente.

Pour vérifier l'influence de la nature du gel sur la décroissance, nous en avons pris un de nature très différente des autres: c'est le gel appelé A qui présente une structure macroporeuse, c'est-à-dire qu'il contient des pores de l'ordre de 10 à 90 Angstroems de diamètre avec un diamètre moyen de 20 Å (XIII) et une surface beaucoup plus faible: 415 m²/gr. au lieu de 680.

Les résultats de ces mesures, où le remplissage est effectué sous vide, sont représentés par les courbes I8 et I9 qui montrent que ξ' et ξ'' décroissent toujours au début de l'adsorption mais il y a quelques différences avec les autres cas.

Courbes N° I8 . I9

Température de dégazage : 200°
Température d'adsorption: 21°
Gaz adsorbé : NH₃
Fréquence : 10.350 Mcs.
Longueur de la cellule : 3,5 cm.



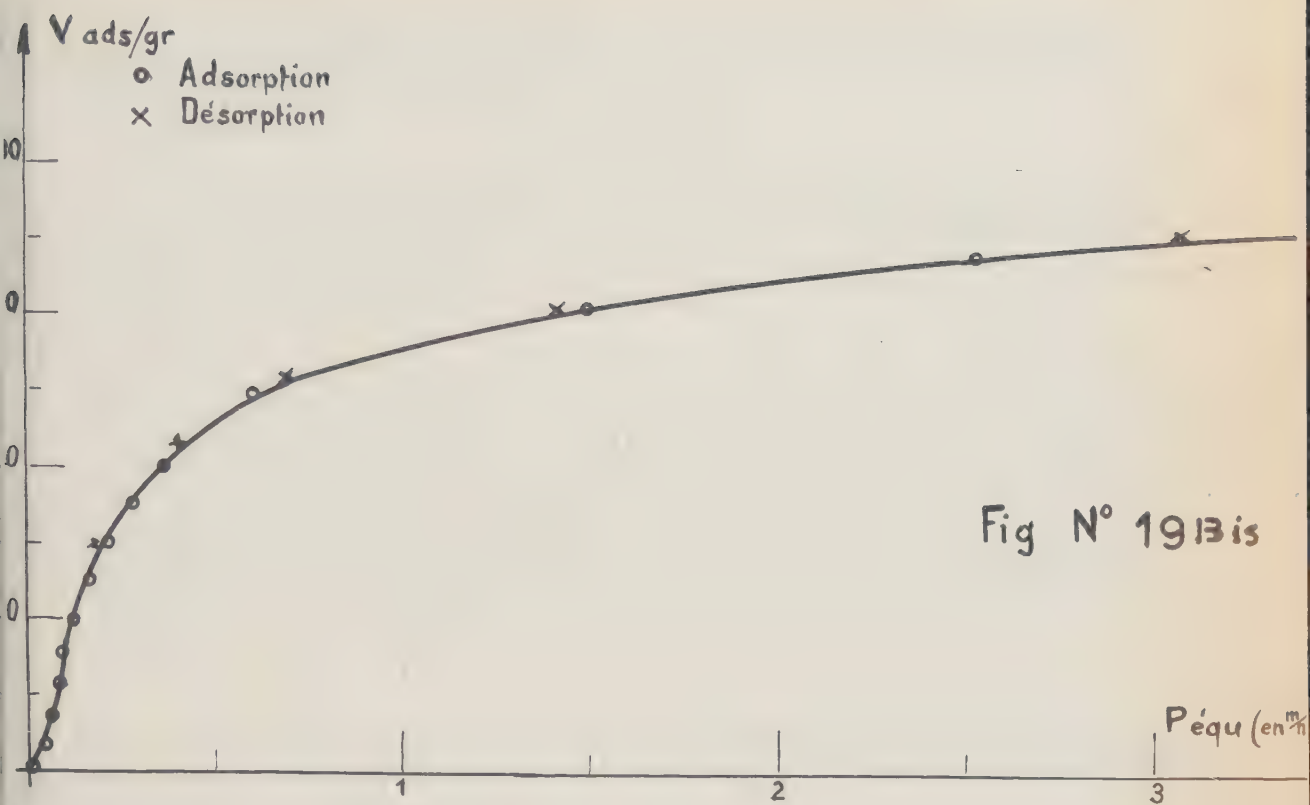


Fig N° 19 bis

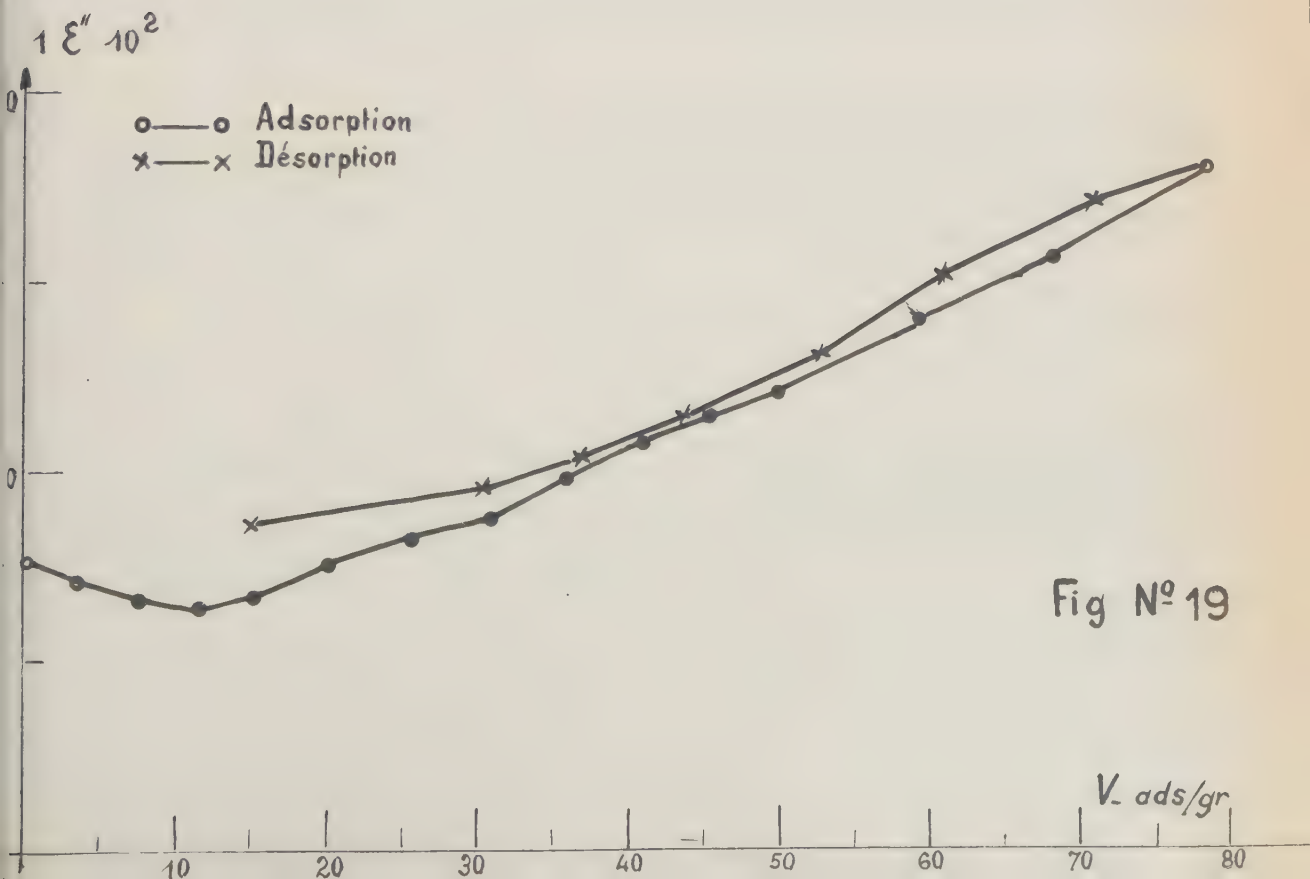


Fig N° 19

ξ' décroît moins que pour le gel C microporeux: 0,85% au lieu de 1,7 %. La valeur initiale est un peu plus faible à remplissage équivalent: 2,103 au lieu de 2,118.

La position du minimum se situe vers 15 cc/g. au lieu de 14 cc/g. pour le gel C, ce qui est à peu près équivalent. La valeur initiale est reprise pour une quantité de gaz adsorbé un peu inférieure: 35 cc/g. au lieu de 41.

Il y a deux discontinuités: l'une vers 30 cc/g, l'autre vers 50 cc/g. qui correspondent à un déplacement des discontinuités du gel C vers des quantités moins grandes de gaz adsorbé. La principale différence provient surtout de la forme de la décroissance qui présente un fond très plat ici, ce qui n'est pas le cas pour le gel C; en effet, il est difficile de localiser la position du minimum car quatre valeurs de ξ' sont à peu près équivalentes ici, à la différence des autres gels. La remontée présente ensuite une pente analogue aux autres cas.

ξ'' : La pente présente une décroissance du même ordre que pour le gel C, 14% au lieu de 15% et sa valeur initiale est du même ordre de grandeur quoique un peu plus faible.

La position du minimum est vers 12,5 cc/g. au lieu de 10 cc/g. pour le gel C. présentant donc aussi un décalage par rapport à la position du minimum de ξ' pour un remplissage sous vide.

La valeur initiale est reprise pour 20 cc/g. au lieu de 23 cc/g. dans l'autre cas; donc, la pente est plus élevée ici. Il y a une discontinuité vers 27 cc/g., la discontinuité vers 50 cc/g. de ξ' ne paraissant plus ici. Il y a donc là une différence entre les deux cas étudiés. Ensuite, ξ'' croît moins vite et plus régulièrement.

Donc, les principales différences portent principalement sur ξ'' .

Nous avons désorbé ensuite l'ammoniac jusque vers 16 cc/g. après 12 heures de pompage et piégeage; il n'a pas été possible d'aller au-delà, ce qui est une grande différence avec les autres gaz adsorbés, car il en est de même pour le gel C: on ne peut désorber au-delà de 15 à 20 cc/g. dans le cas de l'ammoniac.

Après désorption, ξ' atteint une valeur plus faible que la valeur

./..

correspondante lors de l'adsorption alors que ϵ'' reste toujours au-dessus de sa valeur au départ.

Cette expérience montre donc que la nature du gel n'intervient pas quant au phénomène sinon quant à sa manifestation qui laisse prévoir que la structure microscopique du gel joue un rôle dans la décroissance, ce qui était à prévoir puisque l'adsorption elle-même en dépend.

Chapitre IV

DISCUSSION des RESULTATS EXPERIMENTAUX

I) Validité des Résultats.

En ce qui concerne la valeur absolue de ϵ' et ϵ'' , nos résultats ne sont pas rigoureusement reproductibles, surtout pour certaines manipulations faites dans des conditions différentes (cellules de longueur variable, gel différent, remplissage à l'air ou sous vide). Les principales causes de variation de la valeur absolue de la permittivité sont les suivantes:

- a) variation du remplissage des cellules évoluant avec des écarts absolus, en poids inférieurs ou égaux à 4% au maximum pour l'ensemble des manipulations réalisées.
- b) influence du dégazage, vitesse de chauffe au départ, durée du dégazage, temps de refroidissement, régulation de température du four; ces multiples causes introduisant une variation de la perte de poids du gel à température de dégazage constante, inférieure ou égale à 4,5 %.

Nous avons remédié à la première cause d'erreur en remplissant, à volume sensiblement constant pour une température de dégazage donnée, et en laissant tomber la poudre d'une hauteur constante (col de l'ampoule) pour obtenir un tassement le plus constant possible, ce qui n'est évidemment qu'approximatif.

La deuxième cause d'erreur, qui est la plus importante car elle fait varier la proportion d'eau retirée du gel, est plus difficile à éliminer; nous avons essayé de travailler dans des conditions de chauffe reproductibles mais la variation, dans la régulation de température du four, restait appréciable, notre régulateur n'étant pas suffisamment perfectionné. Notons, en outre, que le débit de la pompe à vide a, lui aussi, son influence.

Un autre fait marquant est la coïncidence de la position du minimum de ε' et de ε'' pour un remplissage à l'air tandis qu'il y a décalage pour un remplissage sous vide; dans ce cas, le minimum de ε'' est toujours inférieur à celui de ε' , la coïncidence étant retrouvée par adsorption de vapeur d'eau.

Nous remarquons encore que lorsque l'on poursuit l'adsorption au-delà du minimum, les valeurs de ε' et de ε'' croissent alors et arrivent à dépasser leurs valeurs initiales ε'_0 et ε''_0 relatives au gel avant adsorption; et nous avons noté, en particulier, les quantités d'ammoniac q' et q'' qui doivent être adsorbées pour retrouver respectivement : $\varepsilon' = \varepsilon'_0$ et $\varepsilon'' = \varepsilon''_0$. Lorsqu'il s'agit d'un remplissage de la cellule à l'air libre, on constate que : $q' = q''$ jusqu'à une température de dégazage de 250° , mais il n'en est plus de même lors d'un remplissage sous vide, pour lequel on note : $q' > q''$. Ce résultat concernant des mesures à la température ambiante et à 10.000 Mcs. Elles sont modifiées lorsque la mesure est effectuée dans d'autres conditions de fréquence ou de température, et nous rassemblons, ci-dessous, les résultats:

Fréquence	Température de dégazage	Conditions des expériences	q'	q''
10.000 Mcs	200°	rempliss.à l'air	29 cc/gr.	29 cc/gr.
	160°	rempliss.s.vide	54 cc/gr.	45 cc/gr.
	200°	rempliss.s.vide	41 cc/gr.	24 cc/gr.
	300°	rempliss.s.vide	14 cc/gr.	0 cc/gr.
35.000 Mcs	160°	rempliss.s.vide	17 cc/gr.	45 cc/gr.
	200°	"	12 cc/gr.	40 cc/gr.
	300°	"	7,5cc/gr	11 cc/gr.

Il semble donc que le remplissage à l'air, c'est-à-dire l'adsorption d'eau, affecte plus ε' que ε'' à 10.000 Mcs.

Il est d'ailleurs à remarquer que l'étude des poudres est très délicate à réaliser et qu'aucune solution satisfaisante, en ce qui concerne le tassement, n'a encore été adoptée.

Cependant, ces variations ne sont pas fondamentales car, c'est surtout la variation relative qui retient notre attention, la valeur absolue de la permittivité du gel seul étant connue avec une précision de l'ordre du 1/100^e et il est difficile, malgré la sensibilité de la méthode, d'avoir une précision supérieure.

Notons encore que la manière de broyer le gel a une influence relativement sensible sur les valeurs initiales de ϵ' et ϵ'' , nos premières manipulations sont faites avec du gel pilé au mortier et toutes nos expériences sous vide avec du gel broyé au mixer, ce qui accroît considérablement les échauffements locaux d'où certaines différences de structure.

Enfin, les fréquences et les températures d'adsorption sont variables d'une expérience à l'autre, ce qui ne semble que jouer un rôle assez faible mais pas entièrement négligeable.

II) Discussion des Résultats.

Nous remarquons, en premier lieu, une diminution de la valeur initiale de ϵ' pour un remplissage à l'air par rapport au remplissage sous vide, laquelle ne doit pas s'expliquer par l'adsorption d'eau atmosphérique puisqu'il ne semble pas y avoir de décroissance dans ce cas, mais elle tient peut-être au mode de remplissage sous vide qui introduit un film de graisse dans le fond de la cellule et sur la couche de silicagel au contact du court-circuit.

La valeur de ϵ'' n'est pas sensiblement affectée par ces remplissages de nature différente, quoique ϵ'' soit un peu supérieur pour remplissage à l'air, ce qui est normal puisqu'il y a plus d'OH dans ce cas.

Les valeurs initiales en fonction du dégazage sont aussi très modifiées pour un remplissage à l'air puisqu'elles tendent à se rapprocher les unes des autres, ce qui n'est plus le cas pour un remplissage sous vide.

Influence des OH.

Il paraît clairement démontré que la décroissance est liée aux OH restant dans le gel comme le montre l'étude faite en fonction des différentes températures de chauffe du gel. Nous remarquerons en outre, que le remplissage à l'air fait diminuer le pourcentage de décroissance de ϵ' et ϵ'' , ce qui s'expliquerait par un commencement de blocage des OH.

La décroissance disparaît vers une température de dégazage de 300° pour faire place à un palier qui disparaît lui-même à 400°, donc il semble qu'il faille un minimum d'OH résiduels pour que le phénomène se manifeste, d'ailleurs l'évolution de la forme des courbes et des discontinuités, est continue au-dessus de 400° et présente, dans ce cas, un caractère normal qui n'existe plus en-dessous de 400°.

Désorption.

Il est assez difficile de désorber l'ammoniac pour revenir à de faibles quantités de gaz adsorbé; il est presque impossible d'aller au-delà de 10 à 15 cc/gr. à température ordinaire malgré un double piégeage et pompage direct de 24 heures, coupé de détentes, à volume constant; il est à remarquer que l'on est alors au voisinage de la position du minimum mais nous n'avons pas fait suffisamment d'expériences pour conclure.

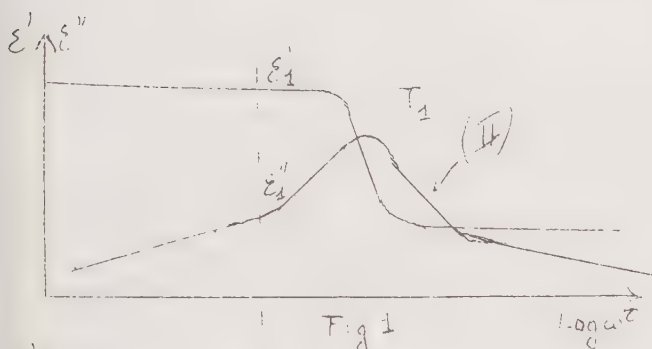
Par contre, les autres gaz adsorbés (C_4H_{10} , CH_3Cl) se désorbent sans difficulté jusque vers 1 ou 2 cc/gr. résiduels, ce qui semble montrer que les forces de liaison ne sont pas de même nature.

Manipulations à basses températures:

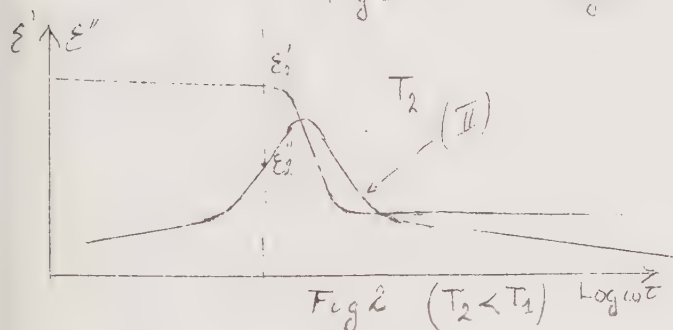
En ce qui concerne le gel initial, les variations de ϵ' et ϵ'' s'accordent qualitativement avec ce que l'on pourrait attendre d'une absorption électrique du type DEBYE, conditionnée par un seul temps de relaxation.

../...

En effet, une baisse de température déplace vers des fréquences plus basses la bande d'absorption, ce qui se traduit par les faits suivants:



Si, à 10.000 Mcs on est avant la bande, à la température ordinaire (fig. I), un déplacement vers les fréquences plus basses doit faire croître la valeur de ε'' (fig. 2); qui passe de la valeur ε''_1 à la température ordinaire T_1 . à la valeur ε''_2 à la température inférieure T_2 .



Donc, ε'' croît quand la température décroît, ce que confirme sur la fig. 16, la courbe relative au gel pur.

Pendant ce temps, ε' passe de la valeur ε'_1 à la valeur ε'_2 légèrement inférieure, car il y a un léger fléchissement de

ε' avant la bande, c'est ce que confirme sur la fig. 17, la courbe relative au gel non adsorbé.

L'hypothèse de l'existence d'une bande d'absorption électrique est confirmée par les expériences menées parallèlement à 35.000 Mcs, parce que, dans ce cas, ε' passe à la valeur 1.90 au lieu de 2,12 à 10.000 Mcs pour le même gel ayant subi le même traitement thermique et, dans ce cas, ε'' est plus élevé qu'à 10.000 Mcs, ce qui laisse prévoir que l'on se trouve plus près de la bande que si l'on est dans le domaine (II) de la courbe (I) représentant la variation de ε'' . Cette explication n'est satisfaisante que pour le gel pur car, si l'on étudie l'influence de la température sur l'absorption électrique d'un gel ayant adsorbé une quantité donnée q d'ammoniac, les résultats se révèlent beaucoup plus complexes: les points obtenus se disposent malaisément sur une courbe régulière, du moins tant que q est inférieur à la quantité q_0 , correspondant au minimum de ε' et ε'' . On tend à retrouver un phénomène régulier lorsque q devient supérieur à q_0 , mais l'abaissement de la température a alors un effet inverse du cas du gel pur, du moins en ce qui concerne ε'' . Il semble alors difficile d'interpréter ces expériences au moyen d'une absorption Debye avec un temps de relaxation unique.

CONCLUSION

Nous avons donc mis en évidence un phénomène particulier: la décroissance de la permittivité quand on adsorbe de l'ammoniac sur du gel de silice, traité et dégazé à certaines températures et nous avons localisé une bande d'absorption type Debye, entre 10.000 et 35.000 Mcs pour le gel seul. Le phénomène semble lié aux OH du gel mais son explication reste à trouver et le travail devra être poursuivi dans ce sens.

BIBLIOGRAPHIE de l'INTRODUCTION

- (I) - P. DEBYE
"Polar Molecules" (Dover Publ. 1929)
- (II) - J. BARRIOL
"Les Moments dipolaires" (Gauthier-Villars)
- (III) - ONSAGER
J. Am. Chem. Soc. 58, 1936, 1486.
- (IV) - FRÖHLICH
"Theory of dielectrics" (Oxford 1949)
- (V) - BOTTCHE C.J.F.
"Theory of electric polarisation" (Elsevier Publ.
co. 1952).

BIBLIOGRAPHIE des RESULTATS EXPERIMENTAUX

- (I) - BRUNAUER S., EMMETT P.M. et TELLER E.
J. Amer. Chem. Soc. 1938, 60, 309.
- (II) - LANGMUIR I.
J. Amer. Chem. Soc. 1918, 49, 1361.
- (III) - KAMIYOSHI K.I.
Sc. Rep. Rito A 1951, 3, 513
- (IV) - KURBATOV L.N.
Dokhady Akad. Nauk. 1948, 63, 557
- (V) - Mac INTOSH R., JOHNSON H.S., HOLLIES N. et Mac LOED L.
J. of Research B 1947, 25, 566
- (VI) - Mac INTOSH, WALDMANN H., SNELGROVE J.A.
Can. J. of Chem. 1953, 31, 998
- (VII) - Mac INTOSH R., RIDEALE K., SNELGROVE F. et J.A.
Proc. Roy. Soc. A 1951, 208, 292
- (VIII) - J. LE BOT
Thèse
- (IX) - G. KHODADADI
Thèse
- (X) - BARUCH J., LOW W.
Bull. Res. Council Israël 1953, 3, 31
- (XI) - P. DEBYE
Polar Molecules - Dover Publ. (1929)
- (XII) - Mme FELDEN
Thèse
- (XIII) - BASTICK J.
Thèse.

Vu et Approuvé

Nancy le 23 Juin 1958

Le Doyen

E. URION.

Vu et Permis d'imprimer

Nancy, le 25 JUIN 1958.

Le Recteur

Président du Conseil de l'Université

G. MAYER.

